

DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN NEUER AMINOPHOSPHINE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Jürgen Wokulat
aus Gerdauen / Ostpr.

Marburg 1967

DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND
REAKTIONEN NEUER ARYLPHOSPHINE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN NEUER AMINOPHOSPHINE



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Jürgen Wokulat
aus Gerdauen/Ostpr.

Marburg 1967



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen

Tag der mündlichen Prüfung am 1.11.1967

Berichterstatter: Prof. Dr. Max Schmidt

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1966 bis August 1967 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Professor Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Max Schmidt,

danke ich herzlich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Gewährung von Institutsmitteln.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Otto J. Scherer

danke ich herzlich für viele wertvolle Anregungen und klärende Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

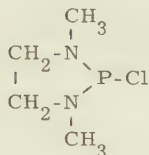
Inhaltsverzeichnis

Kapitel		Seite
1.	Aufgabenstellung	1
2.	Beschreibung der Ergebnisse	2
2.1.	Bisheriger Kenntnisstand	2
2.2.	Eigene Ergebnisse	9
2.2.1.	2-Chlor-1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholan	9
2.2.2.	Versuche zur Reduktion des 2-Chlor-1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholans	11
2.2.3.	Umsetzungen des 2-Chlor-1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholans mit Aminen	13
2.2.3.1.	Reaktionen mit sekundären Aminen	13
2.2.3.2.	Reaktion mit Methylamin	16
2.2.3.3.	Reaktionen mit NH_3 und LiNH_2	19
2.2.3.4.	Reaktion mit N, N-Dimethylhydrazin	20
2.2.4.	Reaktionen einiger Aminodiazaphospholane	23
2.2.4.1.	Mit Schwefel	23
2.2.4.2.	Mit Trimethylsilylazid	26
2.2.4.3.	Mit Methyljodid	32
2.2.5.	Diskussion der ^1H -NMR-Spektren	36
2.2.6.	Substitutionsreaktionen am 2-Methylamino-1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholan	39
2.2.6.1.	Umsetzungen mit Organoelement-Halogeniden von Elementen der V. Hauptgruppe des Periodensystems	41
2.2.6.2.	Umsetzungen mit Organoelement-Halogeniden von Elementen der IV. Hauptgruppe des Periodensystems	45

Kapitel	Seite
2.2.7.	Reaktionen einiger Derivate des 2-Methyl- amino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans 48
2.2.7.1.	Mit Schwefel 48
2.2.7.2.	Mit Trimethylsilylazid 53
2.2.7.3.	Mit Methyljodid 55
2.2.8.	Dimethylphosphino-methylamin und Bis- (dimethylphosphino)-methylamin 57
2.2.9.	Reaktionen des Dimethylphosphino-methyl- amins und Bis-(dimethylphosphino)- methylamins 61
2.2.9.1.	Darstellung von (Dimethylphosphino)- (dimethylarsino)-methylamin 61
2.2.9.2.	Reaktion von Bis-(dimethylphosphino)- methylamin mit Schwefel 63
2.2.9.3.	Reaktion von Bis-(dimethylphosphino)- methylamin mit Trimethylsilylazid 64
2.2.9.4.	Reaktion von Bis-(dimethylphosphino)- methylamin mit Methyljodid 66
2.2.10.	¹ H-NMR-spektroskopischer Vergleich einiger Aminophosphin-Derivate mit drei-, vier- und fünfbändigem Phosphor 68
3.	Beschreibung der Versuche 72
3.1.	Analysenmethoden 72
3.2.	Ausgangsmaterialien 73
3.3.	Durchgeführte Versuche 75
4.	Zusammenfassung 103
5.	Literaturverzeichnis 109

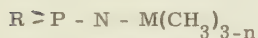
1. Aufgabenstellung

Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, das reaktive Verhalten der P-Cl-Bindung im 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan



gegenüber Aminen, vor allem Methylamin gegenüber eingehend zu studieren.

Das Methylamin-Derivat sollte einer Metallierung mit Lithiumorganen zugänglich sein und dadurch ein wertvolles Ausgangsmaterial für neuartige Organoelement-Phosphor-Stickstoff-Verbindungen folgenden Typs darstellen:



(M = Si, Ge, Sn; n = 0; M = P, As, Sb; n = 1)

Gleichzeitig sollte die Reaktivität derartiger Reaktionsprodukte gegenüber Schwefel, Trimethylsilylazid und Methyljodid untersucht werden.

Versuche, die beiden einfachsten Phosphinoderivate des Methylamins, Dimethylphosphino-methylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{P-NHCH}_3$, und Bis-(dimethylphosphino)-methylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)\text{-P}(\text{CH}_3)_2$, darzustellen, waren weiteres Ziel dieser Arbeit.

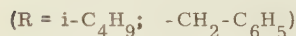
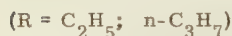
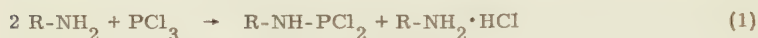
Im folgenden soll gezeigt werden, inwieweit diese Aufgaben gelöst werden konnten.

2. Beschreibung der Ergebnisse

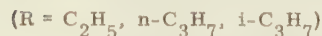
2.1. Bisheriger Kenntnisstand

Bereits um die Jahrhundertwende beschrieb A. Michaelis ¹⁾ Darstellung und Eigenschaften mehrerer einfach gebauter Verbindungen mit P^{III} -N-Bindungen.

So erhielt er durch Umsetzungen von primären Aminen mit PCl_3 nach



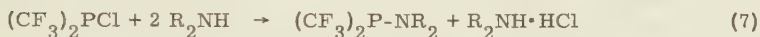
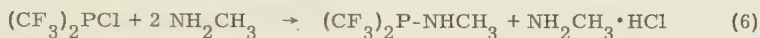
sowohl Monoalkylamino-dichlorphosphine als auch Tris-(monoalkylamino)-phosphine als sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Substanzen. Leichter waren Phosphinderivate der sekundären Amine zu erhalten. Ihrer Darstellung lag das in Gleichung (1) und (2) aufgezeigte Reaktionsschema zugrunde:



Die Oxidation mit Sauerstoff und Schwefel bzw. die Salzbildung mit Methyljodid wurde bei einigen Vertretern dieser Verbindungsklassen beschrieben.

Wagner und Burg ²⁾ gelang 1953 die Darstellung eines Phosphinoderivats des Ammoniaks. Bei der Umsetzung von Dimethylchlorphosphin und NaNH_2 in flüssigem Ammoniak erhielten sie das sehr instabile Bis-(dimethylphosphino)-amin, $(\text{CH}_3)_2\text{P-NH-P}(\text{CH}_3)_2$, das sehr leicht (erhöhte Temperaturen) zu NH_3 und Tris-(dimethylphosphino)-amin, $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_3\text{N}$, dismutiert.

Entsprechend den Gleichungen



($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

konnte Harris ^{3,4)} sehr stabile Amino- und Alkylamino-phosphine synthetisieren.

Für die außerordentliche Stabilität dieser Verbindungen wurde der Einfluß der stark elektronenziehenden CF_3 -Gruppe verantwortlich gemacht.

So zersetzte sich die Verbindung $(\text{CF}_3)_2\text{P-NH}_2$ erst oberhalb 250°C .

Eine Kondensation unter NH_3 - bzw. Amin-Austritt zu Diphosphinaminen, $>\text{P-N(R)-P}<$, konnte selbst bei erhöhten Temperaturen nicht beobachtet werden.

Die Anlagerung von CH_3J an $(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$ unter Bildung eines Phosphonium- oder Ammonium-jodids gelang nicht.

Tetramethylaminophosphin (Dimethylphosphino-dimethylamin), $(\text{CH}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$, ein Phosphoranalogon des Tetramethylhydrazins, stellten erstmals Burg und Slota ⁵⁾ durch Umsetzung von Dimethylamin und PCl_3 her.



Das hierbei zunächst gebildete Dimethylamino-dichlorphosphin wurde dann in einer Grignard-Reaktion nach

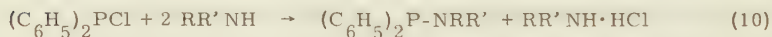


in das permethylierte Produkt übergeführt.

Tetramethylaminophosphin liefert mit Methyljodid ein Phosponium-jodid und wird von HCl an der P-N-Bindung unter Bildung von Dimethylchlorphosphin gespalten.

Entsprechend dieser allgemein gültigen Reaktion gelangten Issleib und Seidel ⁶⁾ durch Spaltung der verschiedensten Dialkylphosphinoamine mit HCl zu weiteren Dialkylchlorphosphinen.

Durch Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit aliphatischen und aromatischen primären und sekundären Aminen erhielten Sisler und Smith ^{7, 8)} nach



(z. B.: R = R' = n-C₄H₉; R = n-C₄H₉, R' = H)

Diphenylphosphino-amin-Derivate.

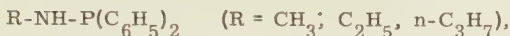
Zur Darstellung des perphenylierten Phosphinoamins wurde Natrium-diphenylamid mit Diphenylchlorphosphin nach



umgesetzt.

Die Autoren beschrieben neben der Oxidation mit Schwefel die Umsetzung mit Methyljodid, die zu Phosponiumjodiden führte.

Ewart et al.^{9, 10)} synthetisierten später verschiedene Vertreter der Verbindungsklasse



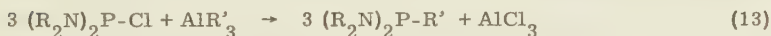
die immer nur im Gemisch mit den entsprechenden Bis-(diphenylphosphino)-monoalkylaminen



erhalten werden konnten.

Ihre Umsetzung mit Schwefel oder Sauerstoff führte stets zur Oxidation beider Phosphoratome, die Quarternierung mit Methyljodid dagegen lieferte Monophosphoniumjodide. In ihrem chemischen Verhalten zeigen die Bis-(phosphino)-alkylamine, >P-N(R)-P< , eine gewisse Ähnlichkeit mit Biphosphin-Derivaten, >P-P< .

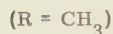
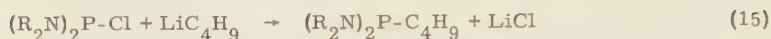
Eine Variante zur Darstellung von N-Alkyl-P-alkyl-aminophosphinen fand L. Maier¹¹⁾ in der Umsetzung von Alkylaminochlorphosphinen mit Triäthylaluminium nach



(z.B. $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$)

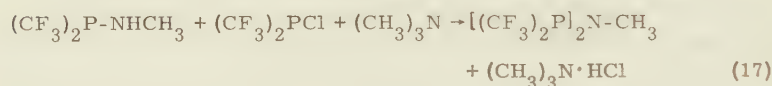
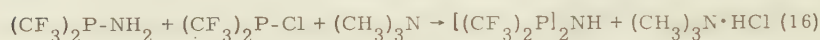
Während Triäthylaluminium bei den N-Alkylvertretern gleichzeitig geringfügig die P-N-Bindung spaltet, konnte dies durch Einführung einer Phenylgruppe am Stickstoff unterbunden werden.

Eine elegante Darstellungsmethode für alkylsubstituierte Amino-phosphine fanden Nöth und Vetter¹²⁾, die Aminochlorphosphine mit Butyllithium nach

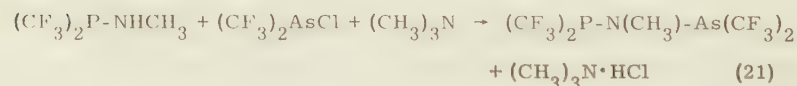
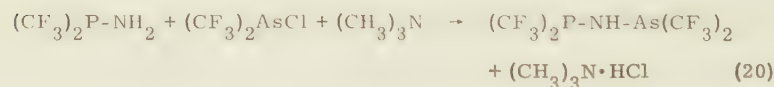


umsetzten und dabei die gewünschten Produkte in guten Ausbeuten erhielten.

Burg und Heners ¹³⁾ synthetisierten 1965 Bis- und Tris-(trifluormethylphosphino)-amine nach

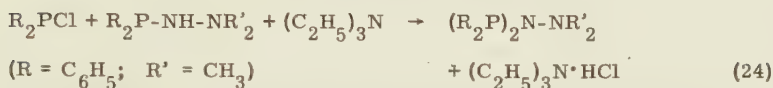


In Analogie dazu stellten Singh und Burg ¹⁴⁾ ein Jahr später erstmals (Trifluormethylphosphino)-(trifluormethylarsino)-amine dar.



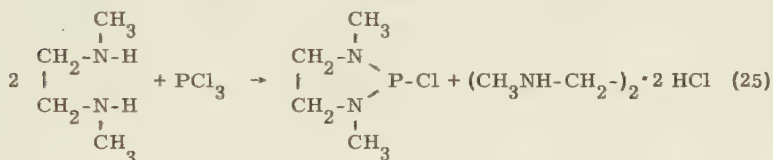
Die Reaktionen der Halogenphosphine mit Aminen wurden auch auf Hydrazine übertragen.

So konnten Nielsen und Sisler ^{15, 16)} nach



sowohl Monophosphino- als auch Diphosphino-hydrazine synthetisieren.

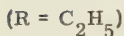
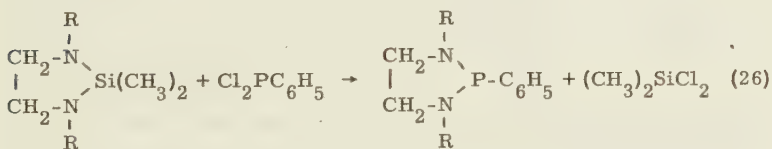
Scherer und Schmidt ¹⁷⁾ erhielten 1964 erstmals durch Umsetzung von N, N' -Dimethyläthylendiamin mit PCl₃ nach



den fünfgliedrigen Heterocyclus 2-Chlor-1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholan, dessen Synthese später auch von anderen Autoren ¹⁸⁾ beschrieben wurde.

Einen weiteren Weg zur Synthese ähnlicher Heterocyclen fanden Abel und Bush ¹⁹⁾ in der Spaltung von Silizium-Stickstoff-Bindungen durch Organophosphorhalogenide.

Sie erhielten nach

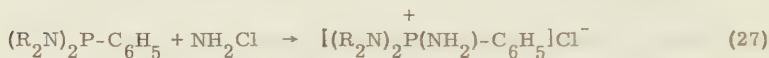


den gewünschten Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus.

Das chemische Verhalten der einfach gebauten Aminophosphine ist anhand verschiedener Reaktionen untersucht worden.

So fanden neben den bereits erwähnten Umsetzungen mit Sauerstoff, Schwefel und Alkyljodiden auch Reaktionen mit einer Vielzahl anderer Substanzen starkes Interesse.

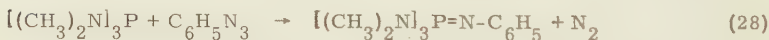
Die Chloraminierung von Amino- bzw. Hydrazino-phosphinen nach



führt zu Verbindungen, welche die NH_2 -Gruppe am Phosphoratom gebunden tragen ^{20, 21}).

Aminophosphine bilden mit Boralkylen oder -halogeniden 1:1-Addukte, wobei wiederum das Phosphoratom als Lewis-Base fungiert ^{22, 23, 24}).

Umsetzungen mit metallorganischen Aziden ^{25, 26} oder Phenylazid liefern z. B., wie Vetter und Nöth ²⁷ fanden,



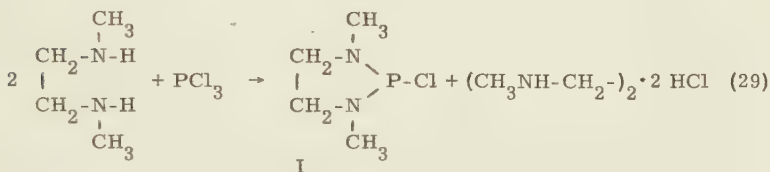
Amino-imino-phosphor-Verbindungen.

2.2. Eigene Ergebnisse

2.2.1. 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan

Diese von Scherer und Schmidt ¹⁷⁾ erstmals beschriebene Verbindung diente als Ausgangssubstanz für die folgenden Umsetzungen.

Sie kann durch Reaktion von N,N'-Dimethyläthylendiamin mit PCl_3 in Petroläther nach



in 66-proz. Ausbeute als farblose, durch Vakuumdestillation bequem zu reinigende Flüssigkeit vom Siedepunkt $K_p = 98-100/14$ mm und Schmelzpunkt $F_p = 1-3^\circ\text{C}$ erhalten werden (Versuch 1a). Sie ist einerseits in den protoneninaktiven Lösungsmitteln Äther, Petroläther und Benzol gut löslich, wird andererseits aber von Alkohol und Wasser heftig zersetzt.

In Analogie zu Gleichung (29) erhält man durch Umsetzung von N,N'-Dimethyläthylendiamin mit PBr_3 das 2-Brom-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (II) als schwach gelbgefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkt $K_p = 77-81^\circ\text{C}/0,1$ mm und Schmelzpunkt $F_p = 9-11^\circ\text{C}$ in 26-proz. Ausbeute (Versuch 1b). Das Bromderivat gleicht in seinen Eigenschaften der Chlorverbindung.

Beide Verbindungen konnten außer durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung vor allem durch das ^1H -NMR-Spektrum eindeutig charakterisiert werden.

Dieses weist für die Protonen der Methylen- und der N-Methylgruppen je ein Dublett auf, dessen gefundene Flächenverhältnisse gut mit den berechneten Werten übereinstimmen (s. Abb. 1).

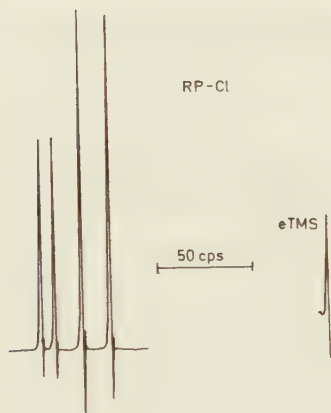


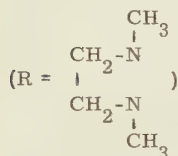
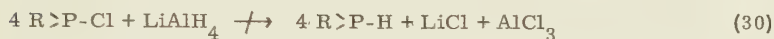
Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. I.

Verb.	$\delta(\text{NCH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$J^{31}\text{PNCH}_3$	$J^{31}\text{PNCH}_2$
I.	-122,5 D	-148,0 D	15,0	7,5
II.	-116,0 D	-140,0 D	15,0	7,5

Tab. 1. Chemische Verschiebung δ in cps und Kopplungskonstanten J in Hz der Halogendiazaphospholane I u. II (in Benzol vermessen).

2.2.2. Versuche zur Reduktion des 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans

In Anlehnung an Arbeiten von Nöth ²⁴⁾ und Evleth ²⁸⁾ versuchten wir durch Reduktion mit LiAlH_4 oder NaBH_4 die halogenfreie Verbindung darzustellen.

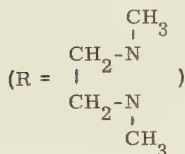
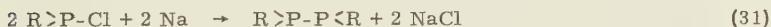


Die Umsetzung mit LiAlH_4 in Äther bei Reaktionstemperaturen von -20°C und -70°C führte jeweils nur zu harzartigen, nicht destillierbaren Produkten (Versuch 2).

Beim Versuch, mit NaBH_4 zu reduzieren (in siedendem Äther oder siedendem Benzol), konnten wir jeweils die eingesetzten Ausgangsverbindungen nahezu quantitativ zurückerhalten.

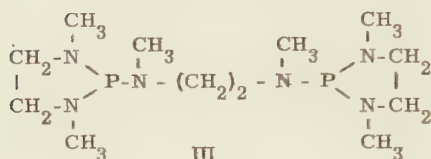
Ein überraschendes Ergebnis brachte die Umsetzung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan mit Natrium in absolutem Dioxan (Versuch 3).

Analog den Umsetzungen von Kuchen und Buchwald ²⁹⁾, Issleib und Seidel ⁶⁾ sowie Nöth und Vetter ³⁰⁾ war nach

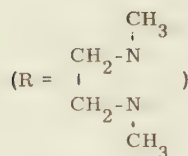


die Bildung eines Diphosphinderivates zu erwarten.

Nach 12stündigem Erhitzen unter Rückfluß war das Natrium vollständig umgesetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte statt eines Diphosphins in 61-proz. Ausbeute das folgende Amino-diazaphospholan-Derivat III:



Man muß annehmen, daß 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan durch Natrium langsam derart an der P-N-Bindung gespalten wird, daß metalliertes N, N' -Dimethyläthylendiamin entsteht (ob sich dabei gleichzeitig Na_3P bildet, konnte nicht entschieden werden), welches sich dann sofort mit noch vorhandenem Chlordiazaphospholan gemäß



zum formulierten stabilen Produkt III umsetzt.

Die farblose, bei Zimmertemperatur feste Verbindung ($\text{Fp} = 40-42^\circ\text{C}$) läßt sich im Vakuum destillieren (Siedepunkt $\text{Kp} = 132-134^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$) und löst sich gut in Äther, Petroläther und Benzol.

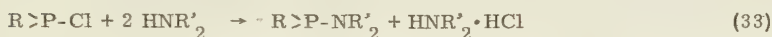
Ihre Synthese gelang auch auf anderem Weg (s. Seite 13, Versuch 4c), wodurch wir einen Strukturbeweis erbringen konnten.

2.2.3. Umsetzungen des 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans mit Aminen

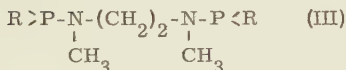
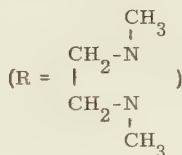
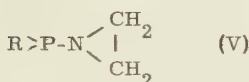
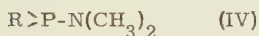
2.2.3.1. Reaktionen mit sekundären Aminen

Die Halogensubstitution des 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans durch Aminogruppen gelingt leicht durch Reaktion in Petroläther bei tiefen oder leicht erniedrigten Temperaturen.

Gemäß der allgemeinen Gleichung



konnten wir Derivate des Dimethylamins (Versuch 4a), Äthylenimins (Versuch 4b) und N,N'-Dimethyläthylendiamins (Versuch 4c) darstellen:



Verbindung IV wurde unabhängig von uns auch von Utvary et al.¹⁸⁾ dargestellt.

Verbindung IV und V stellen bei Zimmertemperatur farblose, bewegliche Flüssigkeiten dar, die sich im Vakuum gut destillieren lassen.

Verbindung III ist mit der nach Versuch 3 erhaltenen Substanz völlig identisch.

Verb.	Kp °C/0,1 mm	Fp °C
III.	132-134	40-42
IV.	26	-40
V.	43- 44	glasartig

Tab. 2. Physikalische Daten der Verb. III - V.

Sämtliche Verbindungen zeigen gute Löslichkeit in Äther, Petrol-
äther und Benzol. Ihre Charakterisierung erfolgte durch Elementar-
analyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie das ^1H -NMR-Spektrum.

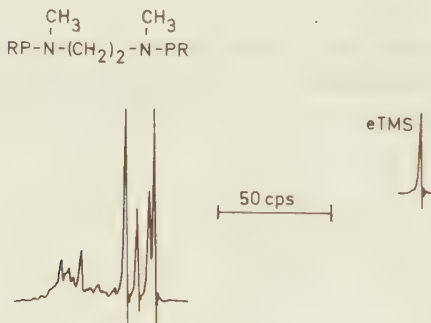


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. III.

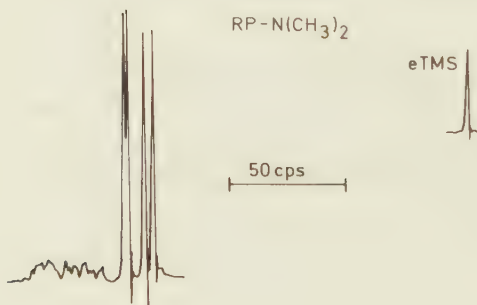


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. IV.

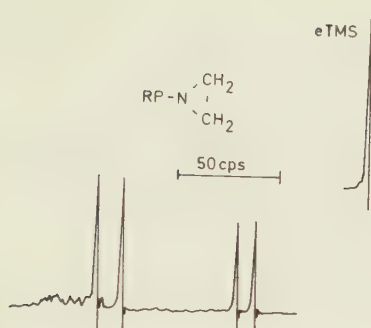


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. V.

Verb.	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{S}$	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{S}$
III.	-123,0 D	M	M	-121,0 D
IV.	-140,3 D	M	-	-141,7 D
V.	-125,5 D	M	-58,5 D	-

Tab. 3. Chem. Verschiebung δ der Verb. III - V in cps
(III in Benzol, IV und V in Substanz vermessen).

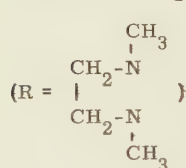
Verb.	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_2)_\text{S}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$
III.	12,5	-	5,4
IV.	12,65	-	7,4
V.	12,5	9,0	-

Tab. 4. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. III - V.

2.2.3.2. Reaktion mit Methylamin

Bei der Umsetzung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan mit Methylamin kann sowohl Mono- als auch Bis-(diazaphospholano)-methylamin erhalten werden.

Legt man eine konzentrierte Lösung von Methylamin - dieses in großem molarem Überschuß - in Petroläther vor und gibt dazu innerhalb 1 Minute bei -70°C eine Petrolätherlösung des Chlordiazaphospholans (I), so kann nach



VI

das Monosubstitutionsprodukt VI des Methylamins in 75-proz. Ausbeute erhalten werden (Versuch 5a).

Die Substanz stellt bei Zimmertemperatur eine farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $K_p = 36-38^{\circ}\text{C}/0,1 \text{ mm}$ und Schmelzpunkt $F_p = -6^{\circ}\text{C}$ dar.

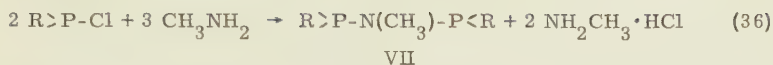
Bei höheren Temperaturen (70°C) kondensiert die Verbindung unter Methylaminentwicklung nach



VII

zum Bis-(diazaphospholano)-methylamin (VII). Dieses kann in 80-proz. Ausbeute auch so dargestellt werden, daß man eine verdünnte Lösung des Chlordiazaphospholans I in Petroläther vorlegt und bei Eiskühlung langsam eine gekühlte Lösung der berechneten Menge Methylamin in Petroläther dazugibt (Versuch 5b).

Nach



entsteht unter Aminhydrochloridabscheidung die gewünschte Verbindung als farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt $K_p = 113-115^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$ und Schmelzpunkt $F_p = 32-34^\circ\text{C}$. Beide Diazaphospholanderivate sind in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich.

Ihre Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung sowie durch das ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 5 u. 6), dessen Daten den Tab. 5. und 6. entnommen werden können.

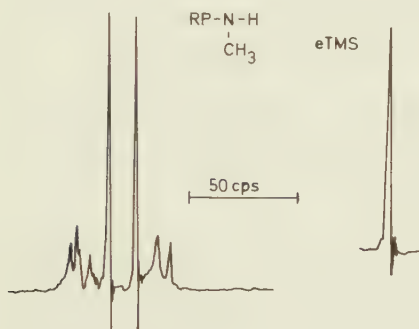


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. VI.

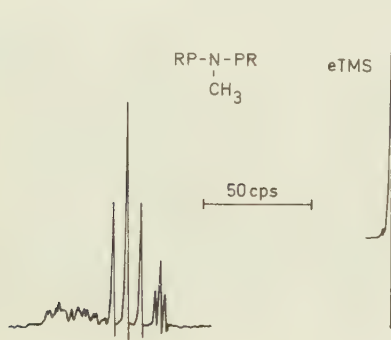


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. VII.

Verb.	δ (NCH ₃) _R	δ (NCH ₂) _R	δ (NCH ₃) _S
VI.	-121,5 D	M	M
VII.	-121,0 T	M	-106,0 T

Tab. 5. Chemische Verschiebung δ in cps der Verb. VI u. VII (in Benzol).

Verb.	$J^{31}\text{P(NCH}_3)_R$	$J^{31}\text{P(NCH}_3)_S$
VI.	12,8	-
VII.	6,5	2,3

Tab. 6. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. VI u. VII.

Das ¹H-NMR-Spektrum weist bei beiden Verbindungen als Signal für die Ringmethylenprotonen, (NCH₂)_R, ein Multipllett komplizierter Struktur auf.

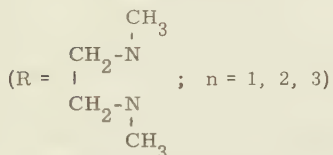
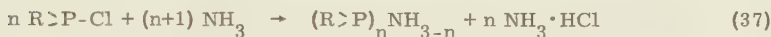
Im Falle der Verbindung VI wird für die Protonen der an den Ringstickstoff gebundenen Methylgruppen, (NCH₃)_R, ein Dublett, für die der Methylgruppe des Substituenten, (NCH₃)_S, ein "Multipllett" gefunden (das wie ein Dublett aussehende "Multipllett" sollte ein dublettisiertes Dublett ergeben; $J^{31}\text{P-N-C-H}$ und $^1\text{H-N-C-H}$). Das Signal für N-H konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

Bei Verbindung VII erhält man sowohl für die Protonen der (NCH₃)_R- als auch für die der (NCH₃)_S-Gruppe ein Tripllett. Letzteres läßt sich leicht als Kopplung zweier gleichwertiger Phosphorkerne mit den Protonen der Methylgruppe ($J^{31}\text{P-N-C-H}$) erklären. Die Entstehung des (NCH₃)_R-Tripletts kann man ebenfalls durch Überlagerung zweier Dubletts erklären, dies würde allerdings eine Kopplung über 5 Bindungen hinweg ($J^{31}\text{P-N-P-N-C-H}$) voraussetzen. Ob eventuell eine Kopplung durch den Raum, wie sie bei cyclischen Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen

gelegentlich diskutiert wird³¹⁾, auch hier eine Rolle spielt, läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen. Weiterhin sei in diesem Zusammenhang auf die Problematik "scheinbar einfacher" Spektren verwiesen⁴⁵⁾. Carty und Harris⁴⁵⁾ gehen in ihrer Arbeit gleichzeitig auf das Problem des relativen Vorzeichens der Kopplungskonstanten ein.

2.2.3.3. Reaktionen mit NH₃ und LiNH₂

Durch Reaktion von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan mit NH₃ nach



erwarteten wir die Bildung eines der drei theoretisch möglichen Diazaphospholan-Derivate des NH₃.

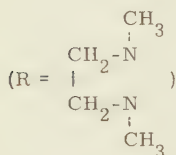
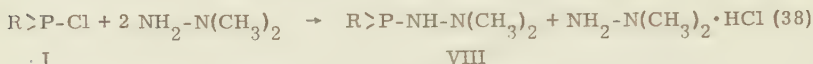
Die Reaktion bei -70°C liefert jedoch in 48-proz. Ausbeute das Bis-(diazaphospholan)-Derivat des N,N'-Dimethyläthylendiamins III (Versuch 6a), das wir schon bei der Umsetzung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan mit Na in Dioxan bzw. mit N,N'-Dimethyläthylendiamin erhalten hatten.

Zum gleichen Ergebnis führt die Umsetzung des Chlordiazaphospholans mit LiNH₂. Wir isolierten das bereits auf Seite 12 beschriebene Produkt III in 25-proz. Ausbeute (Versuch 6b).

Es ist wiederum anzunehmen, daß zunächst eine Ringspaltung unter Freisetzung von N,N'-Dimethyläthylendiamin eintritt. Dieses kann sich dann gemäß Gleichung (32) Seite 12 zum isolierten Produkt umsetzen (anstelle des Di-Natrium-Salzes reagiert das freie Amin).

2.2.3.4. Reaktion mit N,N-Dimethylhydrazin

Die Umsetzung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (I) mit N,N-Dimethylhydrazin in Petroläther bei Eiskühlung führt nach

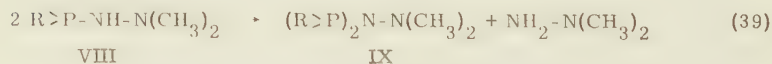


zum Mono-diazaphospholan-Derivat des N,N-Dimethylhydrazins in 73-proz. Ausbeute ($K_p = 43\text{-}44^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$; $F_p = -16 - (-14)^\circ\text{C}$) (Versuch 7a).

Die farblose, bewegliche Flüssigkeit ist im Vakuum destillierbar und in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich.

In geringer Menge bildet sich bei der Reaktion auch das höher siedende Bis-(diazaphospholan)-Derivat, das wir in 42-proz. Ausbeute erhielten, wenn wir diese Reaktion in Benzol bei $+60^\circ\text{C}$ unter Umkehrung der Reaktionsfolge durchführten (Versuch 7b).

Es ist anzunehmen, daß sich bei erhöhter Temperatur primär gebildetes Mono-diazaphospholano-hydrazin unter Abspaltung von Dimethylhydrazin nach



zum Bis-(diazaphospholano)-hydrazin-Derivat IX kondensiert. Diese Substanz besitzt einen Siedepunkt von $K_p = 126\text{-}128^\circ\text{C}$. Sie kann nicht zur Kristallisation gebracht werden und erstarrt glasartig bei tiefen Temperaturen. Die farblose, ölige Flüssigkeit ist in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich.

Die Charakterisierung beider Verbindungen (VIII und IX) erfolgte durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 7 und 8) entspricht den Erwartungen, die Daten der chemischen Verschiebung und Kopplungskonstanten sind den Tabellen 7 und 8 zu entnehmen.

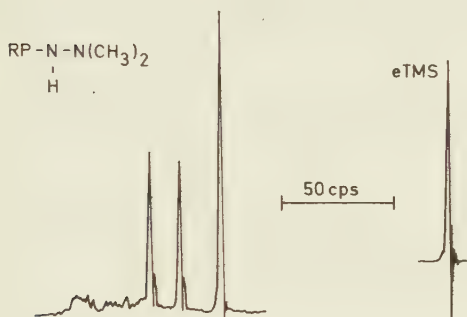


Abb. 7. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. VIII.

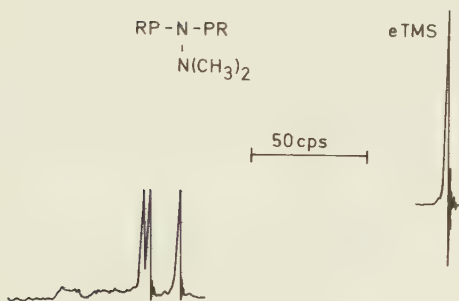


Abb. 8. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. IX.

Verb.	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$\delta(\text{NNCH}_3)$
VIII.	-127,0 D	M	-101,5 S
IX.	-122,5 D	M	-132,0 S

Tab. 7. Chemische Verschiebung δ der Hydrazino-diazaphospholane VIII - IX (in Benzol).

Verb.	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R}$
VIII.	13,0
IX.	13,2

Tab. 8. Kopplungskonstanten J in Hz der Hydrazino-diazaphospholane VIII - IX.

Für die Ringmethylenprotonen ergibt sich im ^1H -NMR-Spektrum für beide Verbindungen ein kompliziertes Multiplett.

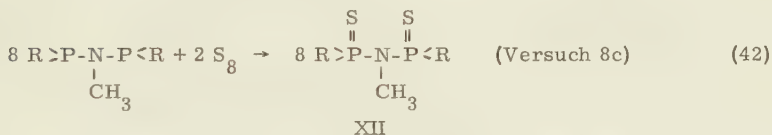
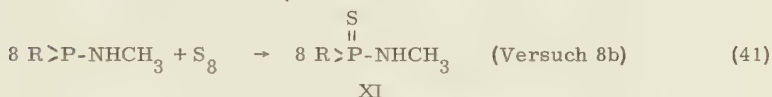
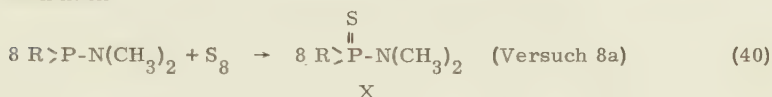
Das Protonensignal der an den Ringstickstoff gebundenen Methylgruppen, $(\text{NCH}_3)_\text{R}$, wird durch den Kernspin des Phosphors (^{31}P) in beiden Fällen in ein Dublett aufgespalten, während die Methylprotonen der Hydrazinogruppe, (NNCH_3) , ein Singulett liefern, das auch beim Spreizen keine Aufspaltung zeigt. Eine long-range-Kopplung ^{31}P -N-N-C-H kann somit ausgeschlossen werden, was im Einklang mit Untersuchungen an ähnlichen Systemen steht ³²⁾.

2.2.4. Reaktionen einiger Aminodiazaphospholane

2.2.4.1. Mit Schwefel

Beispiele für Umsetzungen von Aminophosphinen mit Schwefel finden sich in der Literatur in größerer Zahl ^{1, 7, 8, 9, 33}).

Überträgt man diese allgemein gültigen Reaktionen auf einige 2-Alkylaminoderivate des 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphospholans, so erhält man nach



die entsprechenden Phosphor-Stickstoff-Schwefel-Verbindungen.

Verb.	Kp °C/0,1 mm	Fp °C
X.	90 - 92	16 - 17
XI.	-	61 - 62
XII.	-	115 - 117

Tab. 9. Physikalische Daten der Schwefelverbindungen X - XII.

Die in Benzol durchgeführten Umsetzungen verlaufen stark exotherm und liefern die gewünschten Verbindungen in guten Ausbeuten als farblose, gut kristallisierende Substanzen, die in Benzol gut, in Äther mäßig und in Petroläther unlöslich sind.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen entsprechen den Erwartungen (s. Abb. 9 und 10). Die Werte der chemischen Verschiebung und Kopplungskonstanten sind den Tabellen 10 und 11 zu entnehmen.

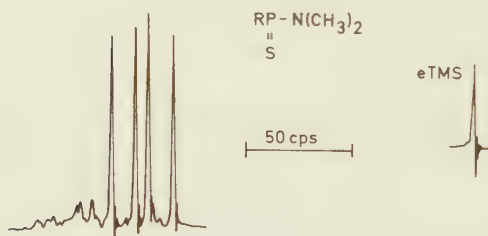


Abb. 9. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. X.

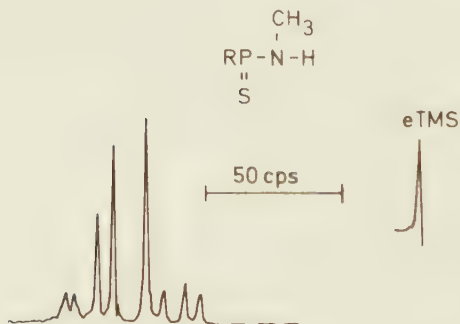


Abb. 10. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XI.

Verb.	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{S}$
X.	-148,0 D	M	-155,2 D
XI.	-105,2 D	D^x	- 89,5 DD
XII.	-108,5 D	M	-148,0 T

Tab. 10. Chemische Verschiebung der Schwefel-Verb.
in cps (X in Substanz, XI u. XII in Benzol ver-
messen; D^x = ein Signal des Dubletts nochmals
dublettisiert).

Verb.	$\text{J}^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\text{J}^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$\text{J}^1\text{H}(\text{NCH}_3)_\text{S}$
X.	12,0	11,3	-
XI.	12,1	13,3	5,8
XII.	12,0	11,6	-

Tab. 11. Kopplungskonstanten der Schwefelverb. X - XII in Hz.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen X - XII zeigen für die Ring-
methylenprotonen ein Multiplett, für die Protonen der an den Ring-
stickstoff gebundenen Methylgruppen, $(\text{NCH}_3)_\text{R}$, ein Dublett und für
die Protonen der Methylgruppen des Substituenten, $(\text{NCH}_3)_\text{S}$, im Falle
der Verb. X ein Dublett, der Verb. XI ein dublettisiertes Dublett
(^{31}P -N-C-H- und ^1H -N-C-H), der Verbindung XII ein Triplet.

Vergleicht man z.B. die Kopplungskonstanten der beiden Verbindungen
 $\text{R} > \text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (IV) ($\text{J}^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R} = 12,6$; $\text{J}^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S} = 7,4$ Hz)
und $\text{R} > \text{P}(\text{S})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (X), so fällt auf, daß im Gegensatz zum P^III -

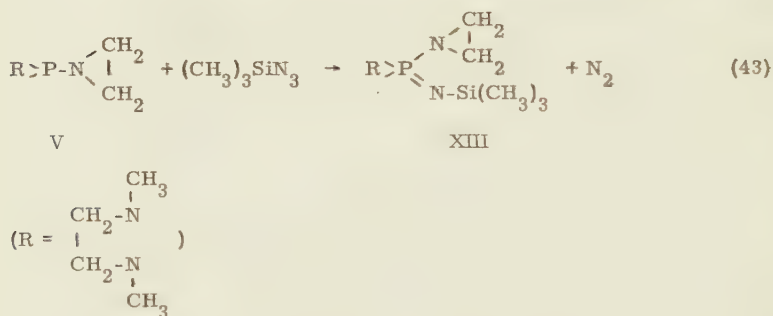
Derivat IV beim P - Derivat X die Kopplungskonstanten der verschie-
denen NCH_3 -Gruppen nahezu gleich groß sind (s. auch Diskussion S. 68).

2.2.4.2. Mit Trimethylsilylazid

Umsetzungen von Phosphinen mit Silylaziden haben gerade in jüngster Zeit lebhaftes Interesse gefunden^{34, 35, 36}. Man erhält dabei N-Silylphosphinimine, die nicht nur präparatives, sondern auch theoretisches Interesse erlangt haben.

Wir setzten 2-Amino-Derivate des 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphospholans mit Trimethylsilylazid um und erhielten unter Stickstoffentwicklung eine Reihe von Silylimino-Verbindungen des Dimethyldiazaphospholans.

Die Umsetzung des Äthyleniminoderivats des Dimethyldiazaphospholans V mit Trimethylsilylazid in benzolischer Lösung nach

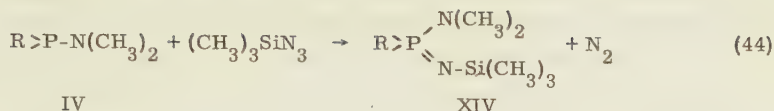


liefert in nur 16-proz. Ausbeute das gewünschte Produkt XIII. Daneben entstehen in größerer Menge harzartige, nicht destillierbare, wahrscheinlich höhermolekulare Anteile, deren Bildung auf nicht kontrollierbare Nebenreaktionen zurückgeführt werden muß (Versuch 9a).

Die erhaltene farblose, leicht ölige Flüssigkeit XIII ist im Vakuum destillierbar (Siedepunkt $K_p = 79-80^\circ\text{C}/0,1\text{ mm}$) und besitzt einen Schmelzpunkt von -12°C . Sie ist in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich.

Mit mäßiger Ausbeute verläuft die Umsetzung des Dimethylamino-Derivats IV mit Trimethylsilylazid (benzolische Lösung).

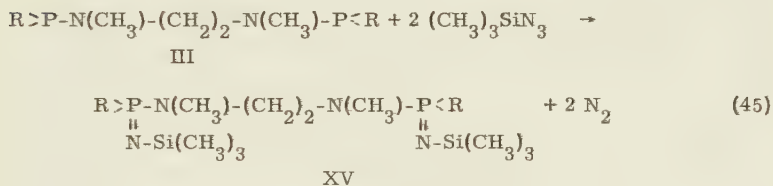
Nach



ist das gewünschte Produkt XIV in 30-proz. Ausbeute zu erhalten.

Die Reaktion ohne Lösungsmittel liefert dagegen die gewünschte Verbindung XIV in 64-proz. Ausbeute (Versuch 9b). Die farblose, leicht ölige Flüssigkeit ist im Vakuum destillierbar und besitzt einen Siedepunkt von 63-64°C/0,1 mm. Sie erstarrt glasartig bei tiefen Temperaturen und ist in Äther, Petroläther und Benzol löslich.

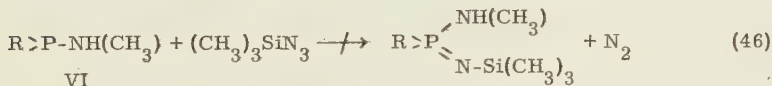
Die Reaktion des N,N'-Dimethyläthylendiamino-Derivats III des Dimethyldiazaphospholans mit 2 Mol Trimethylsilylazid in Benzol nach



liefert in 70-proz. Ausbeute die gewünschte Substanz XV als farblose Kristalle, die aus Äther umkristallisiert werden können (Fp = 76-78°C; Versuch 9c).

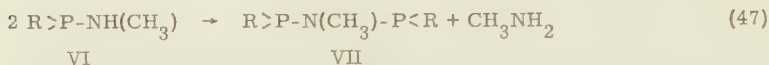
Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Die Reaktion des 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans VI mit Trimethylsilylazid (in Benzol)

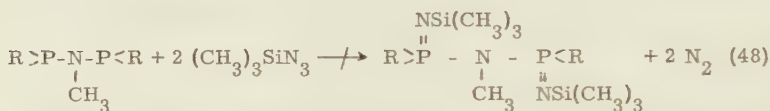


nimmt nicht den nach Gleichung (46) formulierten Verlauf.

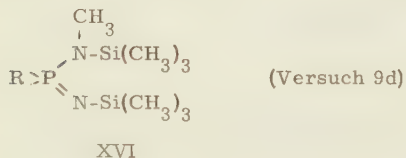
Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches beobachtet man bei ca. 50°C beginnende Gasentwicklung. Unter Methyldiazphospholano-amin VII bildet sich zunächst nicht unerwartet nach



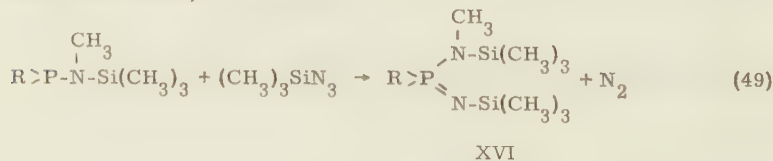
das Bis-(dimethyldiazaphospholano)-methylamin VII. Die Stickstoffentwicklung tritt langsam bei 80°C ein und ist nach 1 Stunde beendet. Statt des nach Gleichung (48)



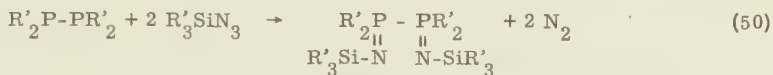
zu erwartenden Produkts erhält man in 43-proz. Ausbeute neben harzartigen, polymeren, nicht identifizierbaren Anteilen die folgende Verbindung:



Diese Verbindung erhält man auch, wenn von vornherein Bis-(dimethyldiazaphospholano)-methylamin VII und Trimethylsilylazid miteinander umgesetzt werden (Versuch 9e). Einen Strukturbeweis (s. auch Diskussion der identischen ¹H-NMR-Spektren S. 54) für diese Verbindung konnten wir durch folgende gezielte Synthese erbringen (s. Versuch 12a und 14a):



Die farblose, bei Zimmertemperatur flüssige Substanz besitzt einen Siedepunkt von $65-67^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$ und einen Schmelzpunkt von $12-14^{\circ}\text{C}$. Sie ist in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich. Während Paciorek und Kratzer³⁷⁾ in allerjüngster Zeit erstmals nach



($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)

ein Imino-Diphosphin erhielten, wobei keine Spaltung der P-P-Bindung festzustellen war, verliefen unsere Reaktionen an dem System $=\text{P}-\text{N}(\text{R})-\text{P}=$ in dem Sinne, daß eine P-N-Bindung durch Silylazid gespalten wird.

Waren die Aminophosphin-Gruppen jedoch wie im Falle der Umsetzung nach Gleichung (45) S. 27 (s. Versuch 9c) durch eine Kohlenstoffkette voneinander getrennt, so ist keine Spaltung der P-N-Bindung zu beobachten.

Sämtliche Silylphosphinimine lieferten die erwarteten ^1H -NMR-Spektren (s. Abb. 11 - 14). Die Werte der chemischen Verschiebung und Kopplungskonstanten sind den Tabellen 12 und 13 zu entnehmen.

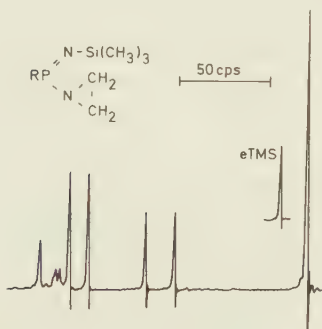


Abb. 11. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XIII.

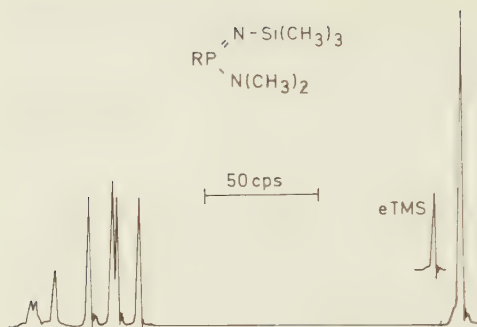


Abb. 12. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XIV.

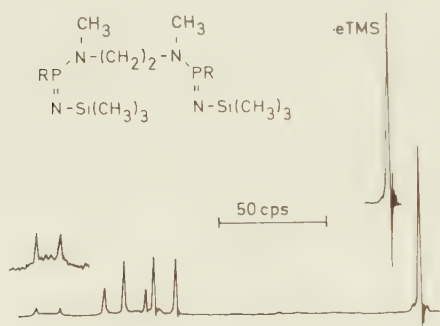


Abb. 13. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XV.

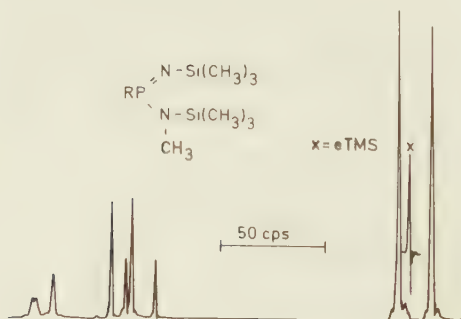


Abb. 14. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XVI.

Verb.	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{S}$	$\delta(=\text{NSiCH}_3)$	$\delta(-\text{NSiCH}_3)$
XIII.	-110,5 D	M	-	- 65,5 D	+14,5 D	-
XIV.	-147,0 D	M	-135,3 D	-	+12,0 D	-
XV.	-105,0 D	-129,5 D	-119,5 D	-160,5 D	+14,0 D	-
XVI.	-139,0 D	M	-129,0 D	-	+11,0 D	-5,0 S

Tab. 12. Chem. Verschiebung δ der Silylphosphinimine XIII - XVI in cps (XIII, XIV und XV in Benzol, XVI in Substanz vermessen).

Verb.	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_2)_\text{S}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$J^{31}\text{P}=\text{NSiCH}_3$
XIII.	10,3	10,0 d	15,9	-	0,55
XIV.	10,4	9,8 d	-	10,2	0,40
XV.	10,1	9,8	11,5	10,5	0,45
XVI.	9,8	9,3 d	-	14,3	0,35

Tab. 13. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XIII - XVI.

Die Silyliminophosphin-Derivate XIII - XVI weisen im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylenprotonen des Ringes, $(J^{31}\text{P}(\text{NCH}_2)_\text{R})$, meist ein einfaches Spektrum - im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen - auf. Das Signal dafür besteht in allen Fällen aus einem Dublett, wobei meist ein Signal nochmals dublettisiert ist (in Tab. 13 mit dem Zusatz d versehen; die Kopplungskonstante wurde von der Mitte des dublettisierten Signals aus gemessen).

Die Protonen der Methylgruppen des Ringstickstoffs, $(\text{NCH}_3)_\text{R}$, und des Substituenten, $(\text{NCH}_3)_\text{S}$, besitzen in allen Fällen Dublettstruktur.

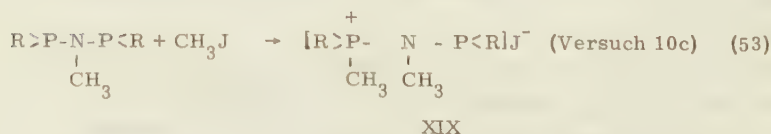
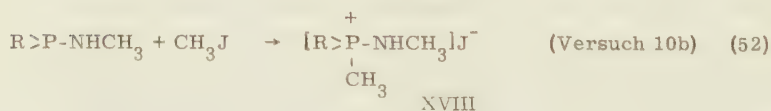
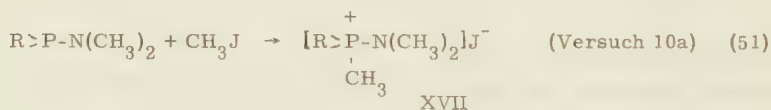
Während bei XVI (s. auch Seite 46-47) das Signal der Trimethylsilylgruppe des Aminstickstoffs nicht aufgespalten wird, kann eine Aufspaltung bei der Silylgruppe des Iminstickstoffs ($^{31}\text{P}=\text{N}-\text{Si}-\text{C}-\text{H}$) über vier Bindungen hinweg beobachtet werden.

Nicht unerwähnt bleiben soll in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß das wie ein Triplett aussehende Signal bei Verbindung XV (s. Abb. 13) aus zwei Dubletts $J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$ und $J^{31}\text{P}(\text{NCH}_2)_\text{R}$ besteht. Durch Änderung der Konzentration (Benzollösung) der zur Messung gelangenden Probe lassen sich die beiden Dubletts trennen.

2.2.4.3. Mit Methyljodid

Die von einigen Autoren ^{1, 5, 7, 8, 9, 10)} beschriebenen Ergebnisse der Umsetzung von Aminophosphinen mit Alkyljodiden stehen in guter Übereinstimmung mit eigenen Erfahrungen: Die neu hinzukommende Alkylgruppe des Alkyljodids geht mit dem Phosphor- und nicht mit dem Stickstoff-Atom des Aminophosphins eine Bindung ein. Bei Umsetzungen von Diphosphinoaminen mit Alkyljodiden wird stets nur ein Molekül Alkyljodid addiert.

Wir setzten 2-Alkylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholane mit Methyljodid in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur um und erhielten nach



die Monophosphoniumjodide XVII - XIX in 85-97-proz. Ausbeute als farblose Substanzen, die in CH_2Cl_2 und CHCl_3 mäßig löslich, in Äther, Petroläther und Benzol unlöslich sind.

Sämtliche Verbindungen besitzen einen Schmelzpunkt.

Fp (XVII) = 193°C

Fp (XVIII) = 178-180°C

Fp (XIX) = 116-119°C

Die ^1H -NMR-Spektren wurden von gesättigten Methylenchlorid- oder Chloroform-Lösungen aufgenommen (Abb. 15 - 17).

Die Werte für die chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten finden sich in den Tabellen 14 und 15.

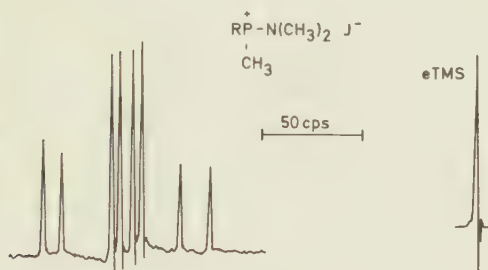


Abb. 15. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XVII.

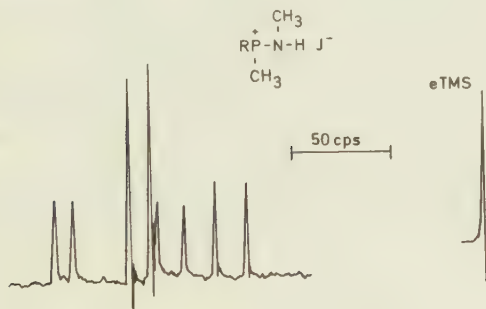


Abb. 16. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XVIII.

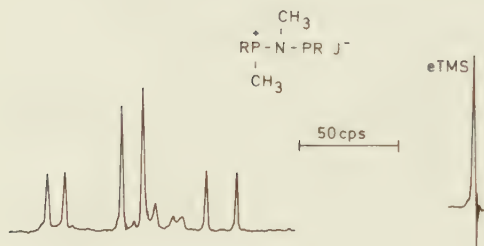


Abb. 17. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XIX.

Verb.	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$\delta(\text{PCH}_3)$
XVII.	-177,5 D	-212,5 D	-173,0 D	-141,0 D
XVIII.	-172,0 D	-210,0 D	-156,5 D	-126,5 D
XIX.	-173,0 D	-212,0 D	M	-127,5 D

Tab. 14. Chem. Verschiebung δ der Methyljodid-Addukte
XVII - XIX in cps.

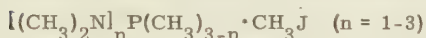
Verb.	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$J^{31}\text{PCH}_3$
XVII.	10,5	9,0	11,0	15,1
XVIII.	10,7	9,0	13,6	15,7
XIX.	10,8	9,0	-	15,5

Tab. 15. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XVII - XIX.

Den ^1H -NMR-Spektren sämtlicher Verbindungen XVII - XIX ist eindeutig zu entnehmen, daß die Methylgruppe des Methyljodids an das Phosphoratom gebunden ist, so daß ein Phosphonium- und kein Ammonium-Salz vorliegt. Beim Vergleich mit den Ausgangsverbindungen IV, VI und VII ist stets das Auftreten eines neuen Signals festzustellen, das der P-CH_3 -Gruppe zugeordnet werden muß.

Läge ein Ammoniumsalz vor, so dürfte lediglich eine Verstärkung des Signals einer N-CH_3 -Gruppierung festzustellen sein.

Cowley und Pinnell³⁸⁾ kamen aufgrund von ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an der Verbindungsklasse

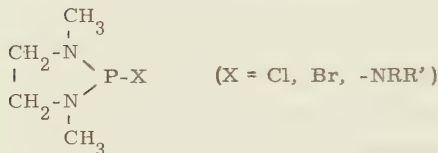


zu dem gleichen Ergebnis. Sie deuten, ebenso wie andere Autoren^{5, 10, 20, 21)}, diese Tatsache mit einer Erhöhung der Basizität des Phosphors. Diese Ergebnisse lassen sich auch gut mit einer Einbeziehung des "freien" Elektronenpaares am Stickstoff zu sogenannten $(p \rightarrow d)_\gamma$ -Bindungsanteilen zwischen der P-N-Bindung erklären⁵⁾.

Wir fanden, daß in allen Verbindungen XVII - XIX die Signale für die Protonen aller Gruppen in ein Dublett aufgespalten waren, mit Ausnahme des Signals der N-Methylgruppe des Substituenten, $(\text{NCH}_3)_\text{S}$, in Verbindung XIX, das sich nicht völlig zweifelsfrei ausdeuten läßt. Es hat den Anschein, als würde die NCH_3 -Gruppe ein dublettisiertes Dublett ergeben, wobei eines davon breiter als das andere ist (s. Abb. 17). Vergleicht man die Kopplungskonstanten der Quartärsalze XVII - XIX mit denen ihrer Ausgangsprodukte IV, VI und VII, so fällt auf, daß jetzt $J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R} < J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$ ist. Die Kopplungskonstante $J^{31}\text{PCH}_3$ zeigt in Übereinstimmung mit Untersuchungen an ähnlichen Verbindungsklassen^{38, 43)} den größten Wert dann, wenn das Phosphoratom eine positive Ladung trägt (Quartärsalz; s. auch Diskussion S. 67).

2.2.5. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren

Die Verbindungen der Zusammensetzung



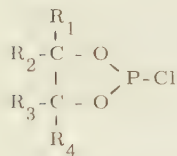
zeigen im Protonenresonanzspektrum folgendes interessante Verhalten:

Während das Signal der Ring- NCH_3 -Gruppen immer in ein Dublett aufgespalten wird, läßt das Signal der Methylengruppen eine Abhängigkeit vom Substituenten X erkennen.

So besitzt $(\text{NCH}_2)_\text{R}$ nur für $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br ein Dublett, in allen übrigen Fällen, wie z.B. $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, ein kompliziertes Multiplett. Führt man dagegen die Verbindungen $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ und NHCH_3 mit Methyljodid in ihre Phosphoniumsalze über, so erhält man für die Methylenprotonen des Ringes ein Dublett.

In jüngster Zeit haben verschiedene Autoren an ähnlichen Phosphor-Heterocyclen den Versuch unternommen, aufgrund der ^1H -NMR-Spektren Aussagen über deren Stereochemie zu machen. Nur die Untersuchungen von Goldwhite³⁹⁾ führten zu befriedigenden Ergebnissen.

So konnte er in den Dioxaphospholan-Derivaten A und B

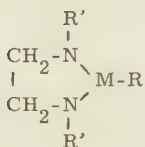


A ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{CH}_3$); B ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$)

mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie das Vorliegen jeweils zweier relativ stabiler Stereoisomere nachweisen. Die von Foster und Fyfe ⁴⁰⁾ durchgeführten Untersuchungen an Dioxaphospholanen,



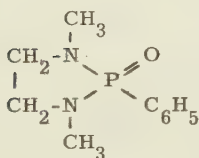
bei denen als Signal für die Ringmethylenprotonen immer ein kompliziertes Multipllett auftritt, wurden so interpretiert, daß die an den Phosphor gebundenen Gruppen in tetragonaler Anordnung stehen. Abel und Bush ¹⁹⁾ untersuchten folgende Stickstoff-Heterocyclen



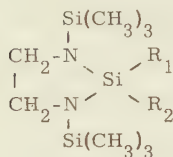
und fanden als Signal für die Methylenprotonen im Falle M = Si und R = 2 CH₃, M = B und R = C₆H₅, M = As und R = Cl ein Singulett sowie im Falle M = P und R = C₆H₅ ein Dublett (Phosphorkopplung ³¹P-N-C-H).

Sie nehmen an, daß eine schnelle Inversion des Ringes stattfindet, wodurch die Methylenprotonen im Mittel gleichwertig werden. Eine planare Struktur mit sp²-Hybridisierung am Stickstoff erscheint den Autoren nicht wahrscheinlich.

Ähnlich interpretierten Yoder und Zuckerman ⁴¹⁾ ¹H-NMR-spektroskopische Befunde der Verbindung



sowie Kummer und Baldeschwieler⁴²⁾ Untersuchungen an Verbindungen der Art

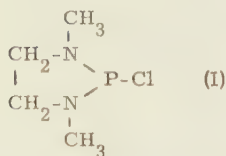


In beiden Fällen wurden für die Ringmethylenprotonen einfachste Signale gefunden, für die aufgrund dieser Tatsachen magnetische Äquivalenz gefordert wurde.

Dies sollte aber nur dann der Fall sein, wenn der Ringstickstoff sp^2 hybridisiert ist und der Ring planare Struktur besitzt, oder wenn eine schnelle Inversion am Stickstoff stattfindet.

Unsere Untersuchungen, die eine Reihe verschiedenartig substituierter Diazaphospholan-Derivate berücksichtigen, geben Hinweise dafür, daß eine Deutung der Stereochemie, wenn überhaupt eindeutig möglich, sicherlich nicht einfach ist und weiteren Vergleichsmaterials bedarf.

Während uns als vernünftigste Erklärung für die Tatsache, daß bei Quartärsalz XVII (Abb. 15) die Methylenprotonen des Ringes ein Dublett ergeben, eine schnelle Inversion am Stickstoff erscheint (eine ebene Anordnung sollte ein Multiplett ergeben), läßt sich das gefundene Dublett ($J^{31}\text{P(NCH}_2)_\text{R}$) der Chlor-Verbindung I



wesentlich schwieriger interpretieren, vor allem dann, wenn man berücksichtigt, daß das Dimethylamino-Substitutionsprodukt IV (Abb. 3) für die Methylenprotonen des Ringes ein Multiplett ergibt.

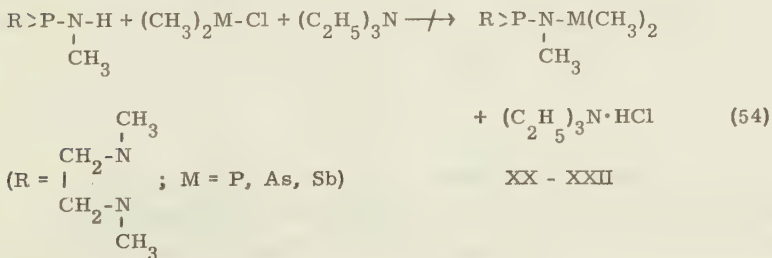
Eine verschieden schnelle Inversion wäre zumindest eine denkbare Erklärung. Tieftemperaturmessungen, die eventuell genauere Auskünfte über das Problem der Stereochemie geben könnten, sind zu künftigen Versuchen vorbehalten.

Nicht unerwähnt bleiben soll in diesem Zusammenhang eine Arbeit französischer Autoren ⁵⁴⁾, die vor kurzem umfangreiche ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an cyclischen Dioxaphospholan-Derivaten anstellten und dabei zu dem Ergebnis kamen, daß wegen der schnellen Inversion im Falle des 2-Chlor-Derivates keine Trennung der Isomeren möglich ist. Außerdem fanden sie, daß zwei Kopplungskonstanten gleichen Vorzeichens für die Kopplung des P-Atoms mit den Wasserstoffatomen des Ringes bestehen.

2.2.6. Substitutionsreaktionen am 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan

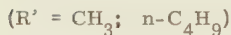
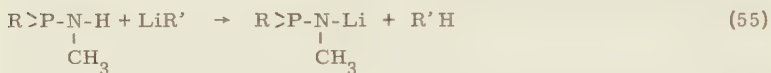
2.2.6.1. Umsetzungen mit Organoelement-Halogeniden von Elementen der V. Hauptgruppe des Periodensystems

Die Umsetzung des nach Gleichung (34) dargestellten 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans mit Organoelement-Halogeniden und Triäthylamin als HCl-Acceptor nach



führte nicht zu den gemischt substituierten Methylamin-Derivaten XX - XXII. Statt dessen erhielten wir immer ein destillativ nicht vollständig zu trennendes Gemisch des Kondensations- und Substitutionsproduktes.

In allen Fällen isolierten wir in größerer Menge das Bis-(diazaphospholano)-methylamin, $R > P-N(CH_3)-P < R$, dessen Bildung (s. Gleichung 35) unter dem katalytischen Einfluß entstandenen Amin-hydrochlorids begünstigt erscheint. Durch Umsetzung von 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan mit lithiumorganischen Verbindungen, wie Methylithium und n-Butyllithium in ätherischer Lösung bei $-70^{\circ}C$, erhielten wir nach

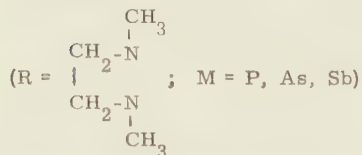


das Lithiumsalz als ätherunlösliche, farblose, kristalline Verbindung, die nicht isoliert, sondern heterogen mit den Organoelement-Halogeniden in Äther bei $-70^{\circ}C$ umgesetzt wurde.

Nach



XX - XXII



erhält man in guten Ausbeuten die gewünschten Verbindungen als destillierbare Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind und durch Analysen und 1H -NMR-Spektren charakterisiert wurden.

Verb.	M	Sdp °C/mm	Fp °C	Ausbeute %
XX.	P	51-52/0,1	(-17) - (-18)	87 (Versuch 11a)
XXI.	As	76-78/0,1	(-37) - (-38)	80 (Versuch 11b)
XXII.	Sb	88-90/0,01	glasartig	60 (Versuch 11c)

Tab. 16. Physikalische Daten der Verbindungen XX - XXII.

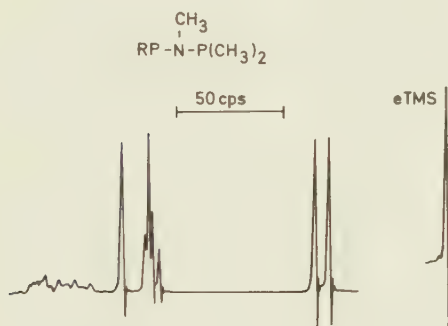


Abb. 18. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XX.

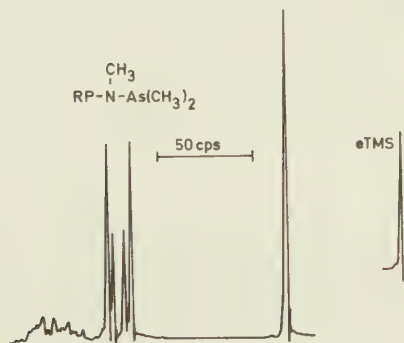


Abb. 19. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXI.

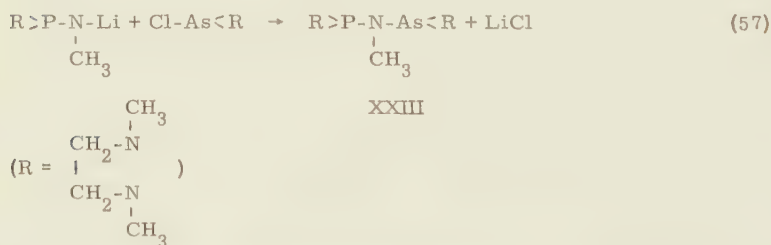
Verb.	M	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$\delta(\text{MCH}_3)$	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{S}$
XX.	P	-146,0 D	M	-58,3 D	-138,0 T
XXI.	As	-148,5 D	M	-61,5 D	-148,3 D
XXII.	Sb	-154,0 D	M	-53,0 D	-163,0 D

Tab. 17. Chem. Verschiebung δ in cps der Verb. XX - XXII
(in Substanz vermessen).

Verb.	M	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NMCH}_3)$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$J^{31}\text{P}(\text{CH}_3)$
XX.	P	12,7	-	3,4	6,6
XXI.	As	12,3	0,45	6,0	-
XXII.	Sb	12,5	0,35	8,9	-

Tab. 18. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XX - XXII.

Durch Umsetzung des nach Gleichung (55) erhaltenen Lithiumsalzes mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaarsenolan ¹⁷⁾ in ätherischer Lösung bei -70°C konnten wir erstmals nach



in 85-proz. Ausbeute die erwartete Phosphor-Arsen-Stickstoff-Verbindung XXIII als farbloses, dickes Öl, das sich nur an der Quecksilberdiffusionspumpe unzersetzt destillieren läßt, isolieren (Versuch 11d). Die Verbindung besitzt einen Siedepunkt von 87°C und einen Schmelzpunkt von 9-10°C.

Bei 120°C zersetzt sich die Verbindung unter Schwarzfärbung. Auch beim Stehen unter Stickstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur tritt langsame Zersetzung ein. So kann die Substanz nur kurzzeitig verschlossen bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. Bereits wenige Stunden nach erfolgter Destillation tritt schwache Gelbfärbung auf, die im Laufe einiger Tage nach schwarz (Zersetzung) umschlägt.

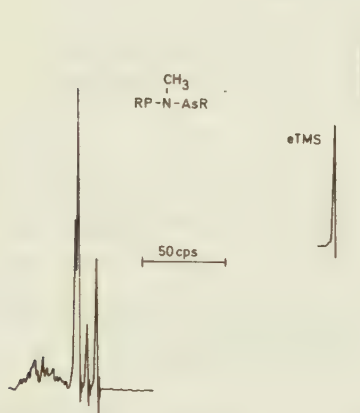


Abb. 20. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXIII.

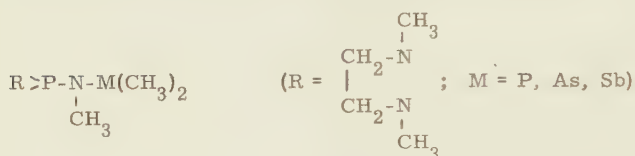
Verb.	$\delta(\text{NCH}_3)_{\text{RP}}$	$\delta(\text{NCH}_3)_{\text{RAS}}$	$\delta(\text{NCH}_2)_{\text{R}}$	$\delta(\text{NCH}_3)_{\text{S}}$
XXIII.	-151,4 D	-158,3 S	M	-147,5 D

Tab. 19. Chemische Verschiebung δ in cps der Verb. XXIII
(vermessen in Substanz).

Verb.	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_{\text{RP}}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_{\text{S}}$
XXIII.	12, 8	5, 1

Tab. 20. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XXIII.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen XX - XXII



zeigen für die Ringmethylenprotonen ein kompliziertes Multipllett, für die Protonen der an den Ringstickstoff gebundenen Methylgruppen, $(\text{NCH}_3)_{\text{R}}$, ein Dublett, für die Protonen der an den Substituentenstickstoff gebundenen Methylgruppen, $(\text{NCH}_3)_{\text{S}}$, im Falle $\text{M} = \text{P}$ ein Triplet, in den anderen Fällen ($\text{M} = \text{As, Sb}$) ein Dublett.

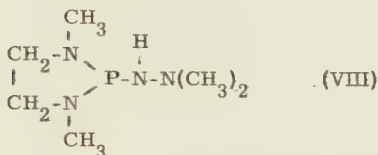
Innerhalb der Reihe $\text{P} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sb}$ erfahren die Signale der NCH_3 -Gruppen eine Verschiebung nach tieferen Feldern, während für die Signale der MCH_3 -Gruppen ein alternierender Gang festzustellen ist (s. Tab. 17).

Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den von Scherer, Hornig und Schmidt bei silylierten Organometallaminen des Arsens, Antimons und Wismuts gefundenen Ergebnissen⁵³⁾.

Während sich ein Einfluß des Heteroatoms sowohl auf die chemische Verschiebung als auch Kopplungskonstante der zum Heteroatom benachbarten N-CH_3 -Gruppe [$\delta(\text{NCH}_3)_{\text{S}} = -138 \rightarrow -163 \text{ cps}$ für $\text{P} \rightarrow \text{Sb}$; $J^{31}(\text{P-N-C-H})_{\text{S}} = 3, 4 \rightarrow 8, 9$ für $\text{P} \rightarrow \text{Sb}$] bemerkbar macht, kann ein solcher auf die zum Heteroatom über fünf Bindungen hinweg entfernten Protonen der Methylgruppe des Fünfringes nur noch anhand der chemischen Verschiebung [$\delta(\text{NCH}_3)_{\text{R}} = -146, 4 \rightarrow -154, 0 \text{ cps}$ für $\text{P} \rightarrow \text{Sb}$; $J^{31}(\text{P-N-C-H})_{\text{R}} \approx \text{konst.}$] festgestellt werden.

Eine Kopplung des Ringphosphoratoms mit den CH_3 -Gruppen des Heteroatoms, $J^{31}\text{P-N-M-C-H}$, wird für $\text{M} = \text{P}$ gar nicht, für $\text{M} = \text{As}$, Sb dagegen beim Spreizen deutlich sichtbar (die Kopplungskonstante ist beim Antimon wegen des größeren Atomradius erwartungsgemäß kleiner, s. Tab. 18).

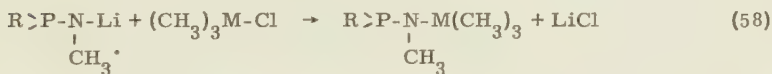
Nicht unerwähnt bleiben soll in diesem Zusammenhang, daß bei der formal vergleichbaren Substanz VIII



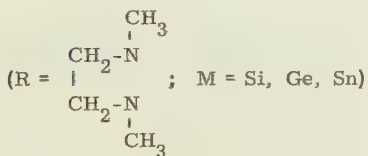
ebenfalls keine Kopplung $J^{31}\text{P-N-N-C-H}$ auftritt (M wäre jetzt N).

2.2.6.2. Umsetzungen mit Organoelement-Halogeniden von Elementen der IV. Hauptgruppe des Periodensystems

Die Umsetzung des nach Gleichung (55) dargestellten Lithiumsalzes des 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans mit Organoelement-Halogeniden von Elementen der IV. Hauptgruppe führt analog Gleichung (56) in ätherischer Lösung bei -70°C nach



XXIV - XXVI



zu weiteren verschieden substituierten Methylaminderivaten der IV-Vb-Elemente. Die in guten Ausbeuten erhaltenen farblosen Flüssigkeiten lassen sich durch Vakuumdestillation bequem reinigen. Sie sind gut zur Kristallisation zu bringen und in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich.

Verb.	M	Sdp °C/0,1 mm	Fp °C	Ausbeute %
XXIV.	Si	53-54	(-15) - (-14)	81 (Versuch 12a)
XXV.	Ge	68-70	(-19) - (-17)	61 (Versuch 12b)
XXVI.	Sn	96-97	2 - 3	69 (Versuch 12 c)

Tab. 21. Physikalische Daten der Verbindungen XXIV - XXVI.

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen entsprechen den Erwartungen. Die Werte der chemischen Verschiebung und der ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten können den folgenden Tabellen entnommen werden.

Verb.	M	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$\delta(\text{MCH}_3)$	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{S}$
XXIV.	Si	-142,0 D	M	+ 1,0 D	-128,0 D
XXV.	Ge	-146,3 D	M	-14,75 D	-136,7 D
XXVI.	Sn	-152,5 D	M	-17,0 D	-148,7 D

Tab. 22. Chemische Verschiebung δ in cps der Verb. XXIV - XXVI (in Substanz vermessen).

Verb.	M	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NMCH}_3)$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$J^{117}\text{SnCH}_3$	$J^{119}\text{SnCH}_3$
XXIV.	Si	12,5	2,0	3,3	-	-
XXV.	Ge	12,3	1,1	4,5	-	-
XXVI.	Sn	12,2	0,55	7,3	54,5	57,0

Tab. 23. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XXIV - XXVI.

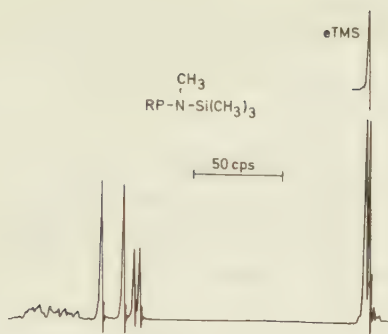
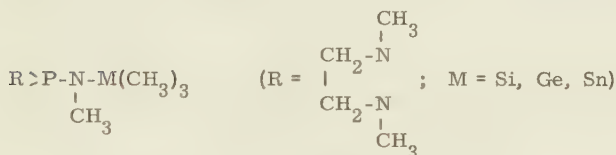


Abb. 21. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXIV.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen



zeigen für die Ringmethylenprotonen wiederum ein kompliziertes Multiplett, sämtliche anderen Signale besitzen Dublettstruktur.

Ähnlich wie bei der Verbindungsklasse mit den Heteroatomen $\text{M} = \text{P, As, Sb}$ (s. ausführliche Besprechung S. 44) lassen sich auch hier die gleichen Gesetzmäßigkeiten beim Übergang von Silizium zu seinen schwereren Homologen Germanium und Zinn ableiten. $\delta(\text{N}-\text{CH}_3)_\text{S}$ wird ebenso wie $\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$ zu niedrigeren Feldern verschoben; $J^{31}(\text{PNCH}_3)_\text{S}$ steigt in dieser Reihenfolge an, $J^{31}\text{P}-\text{N}-\text{M}-\text{C}-\text{H}$ nimmt ab und $J^{31}(\text{PNCH}_3)_\text{R}$ bleibt nahezu konstant. Auffallend ist, daß hier - im Gegensatz zu den Homologen der V. Hauptgruppe - bereits für $\text{M} = \text{Si}$ eine deutliche Kopplung $J^{31}\text{P}-\text{N}-\text{M}-\text{C}-\text{H}$ über 4 Bindungen hinweg auftritt (s. Abb. 21).

2.2.7. Reaktionen einiger Derivate des 2-Methylamino-
1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans

2.2.7.1. Mit Schwefel

Analog den Umsetzungen einiger 2-Amino-diazaphospholane [s. Gl. (40), (41), (42)] setzten wir Substitutionsprodukte des 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans mit Schwefel in benzolischer Lösung um und erhielten nach



(Versuch 13a)

XXVII



(Versuch 13b)

XXVIII

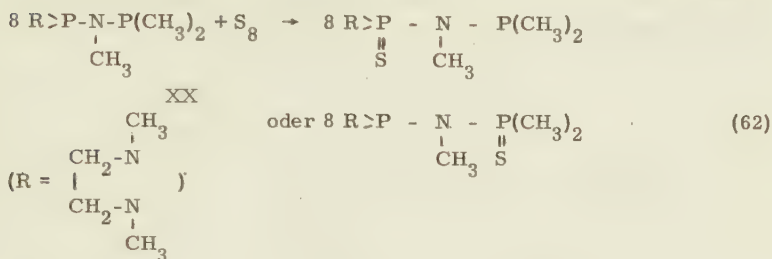


(Versuch 13c)

XXIX

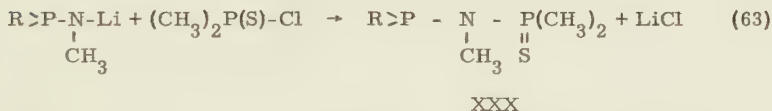
die gewünschten Schwefelverbindungen XXVII - XXIX in guten Ausbeuten. Die Reaktionen laufen stark exotherm ab. Zur Isolierung und Reindarstellung der Substanzen werden Verbindung XXVIII und XXIX im Vakuum destilliert, Verbindung XXVII wird aus Äther umkristallisiert. Sämtliche Verbindungen zeigen einen scharfen Schmelzpunkt, sie sind in Benzol gut, in Äther wenig und in Petroläther sehr schlecht löslich.

Beim Versuch, im Biphosphin-Derivat XX gemäß Gleichung (62)



eine einseitige (bevorzugte) Oxidation mit Schwefel (Molverh. 1:1) zu erreichen, erhält man immer das nach Gleichung (59) S. 48 synthetisierte Bis-Schwefel-Derivat XXVII sowie unumgesetztes Ausgangsprodukt.

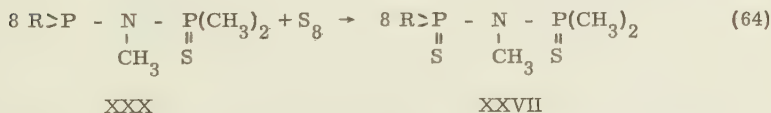
Die Darstellung eines Mono-Schwefel-Derivates der Verbindung XX gelang uns nach



durch Reaktion des nach Gleichung (55) S. 40 dargestellten Lithiumsalzes mit $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (Versuch 13d).

XXX stellt eine destillierbare Flüssigkeit ($K_p = 145^\circ\text{C}/0,01 \text{ mm}$; $F_p = 29-31^\circ\text{C}$) dar, die in Benzol und Äther gut, in Petroläther unlöslich ist.

Ihre weitere Oxidation mit einem Mol Schwefel nach



führt in stark exothermer Reaktion zur bekannten Verbindung XXVII (Versuch 13e).

Tabelle 24 gibt eine Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften, Tabellen 25 und 26 enthalten die ^1H -NMR-Daten der neuen Schwefelverbindungen XXVII - XXX (s. auch Abb. 22-25).

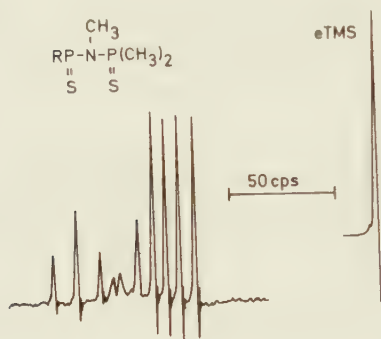


Abb. 22. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXVII.

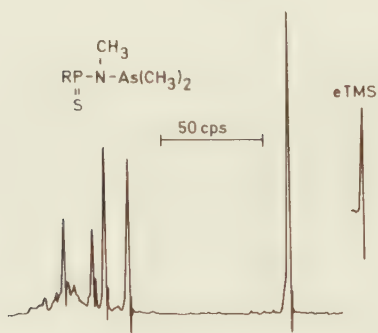


Abb. 23. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXVIII.

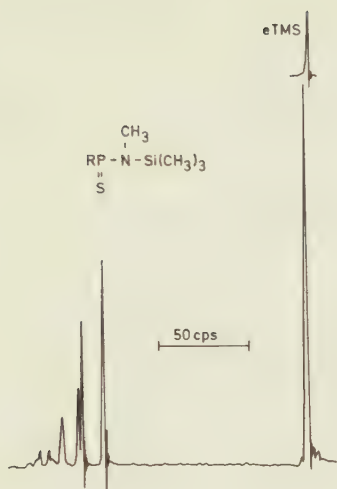


Abb. 24. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXXIX.

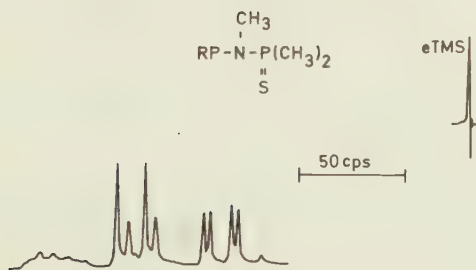


Abb. 25. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXX.

Verb.	Sdp °C/mm	Fp °C
XXVII.	-	129-132
XXVIII.	139/0,01	18- 20
XXIX.	98/0,1	37- 38
XXX.	145/0,01	29- 31

Tab. 24. Physikalische Konstanten der Verb. XXVII - XXX.

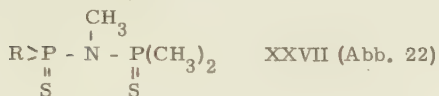
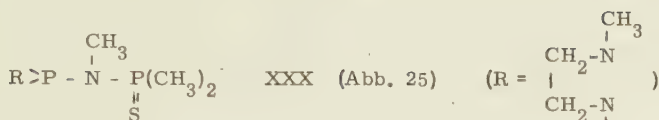
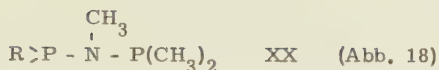
Verb.	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$\delta(\text{MCH}_3)$	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{S}$
XXVII.	- 96,3 D	D ^x	- 89,6 D	-138,5 T
XXVIII.	-122,0 D	M	- 36,0 S	-141,0 D
XXIX.	-120,5 D	M	- 2,5 S	-121,5 D
XXX.	-159,5 D	M	-118,0 DD	-154,0 DD

Tab. 25. Chemische Verschiebung δ in cps der Verb. XXVII-XXX (Verb. XXVII-XXIX in Benzol, Verb. XXX in Substanz vermessen; D^x = ein Signal des Dubletts nochmals dublettisiert).

Verb.	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$J^{31}\text{PCH}_3$	$J^{29}\text{SiCH}_3$
XXVII.	11,5	11,2	13,25	-
XXVIII.	11,7	14,2	-	-
XXIX.	12,2	14,5	-	6,9
XXX.	13,2	12,8/0,8	13,2/3,2	-

Tab. 26. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XXVII - XXX.

Interessant im Zusammenhang mit der Diskussion der ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungsklasse ist der Vergleich folgender drei Verbindungen:



Für die NCH_3 -Gruppen des Ringes weisen alle drei Verbindungen ein Dublett auf. Die Methylenprotonen des Ringes besitzen bei Verb. XX und XXX komplizierte Multipllettstruktur, bei Verb. XXVII ein Dublett, bei dem ein Signal wiederum dublettisiert ist. Die Brücken -NCH_3 -Gruppe weist bei XX und XXVII Triplet-, bei XXX Dublettstruktur (beim Spreizen sieht man, daß dieses Dublett wiederum schwach dublettisiert ist) auf. Während bei XX und XXVII die PCH_3 -Gruppe Dublettstruktur besitzt, erfährt dieses Dublett bei XXX zusätzlich eine Dublettisierung.

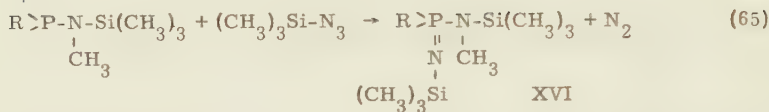
2.2.7.2. Mit Trimethylsilylazid

Bei der Umsetzung einiger 2-Amino-1,3,2-diazaphospholane mit Trimethylsilylazid (s.S. 26) wurde gezeigt, daß Verbindungen des Typs $\text{R} \text{--} \text{P} \text{--} \text{NR}'_2$ unter formaler Anlagerung der Trimethylsilylimino-Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N} =$ an den Phosphor des Aminophosphins in Amino-imino-phosphor-Verbindungen überführt werden können.

Verbindungen des Typs $\text{>P} \text{--} \text{N} \text{--} \text{P} \text{<}$ wurden an der P-N-Bindung gespalten, während bei der Verbindung $\text{>P} \text{--} \text{N} \text{--} \text{C} \text{--} \text{C} \text{--} \text{N} \text{--} \text{P} \text{<}$ wiederum nur formale Addition der Silylimino-Gruppe an beiden Phosphoratomen zu beobachten war (s.S. 27-28). Die Umsetzung einiger Derivate des 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans

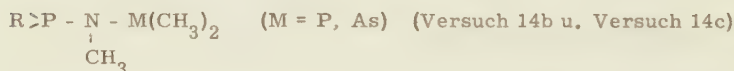


(M = Si, n = 3; M = P, As, n = 2)

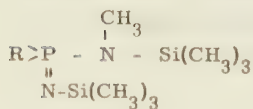
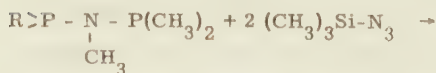


verlief nur bei der Silizium-Verbindung in der gewünschten Weise (Gl. 65). Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt, da in benzolischer Lösung (bei dessen Siedetemperatur) keine Umsetzung festzustellen war (Versuch 14a).

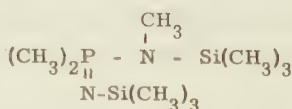
Die in 79-proz. Ausbeute dargestellte farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 65-67°C/0,1 mm ist mit der bereits beschriebenen, auf anderem Weg dargestellten Verbindung XVI identisch (s.S. 28). Die ¹H-NMR-Spektren zeigen gleiches Aussehen. Bei der Umsetzung der Verbindungen XX und ~~XXI~~.



mit Trimethylsilylazid erhält man kein einheitliches Reaktionsprodukt. Der durch Destillation abtrennbare Anteil (ca. 30 %) besteht hauptsächlich aus einem Gemisch der beiden Spaltprodukte A und B (¹H-NMR-Spektrum). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß bei der Umsetzung nach



(A)



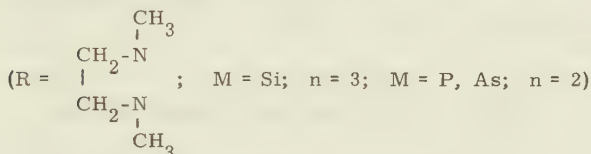
(B)

wiederum eine Spaltung der P-N-Bindung, und zwar in statistischer Weise auf die beiden P-N-Bindungen verteilt, stattgefunden hat.

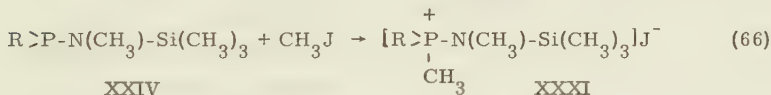
Ein gleiches Ergebnis erhielten wir bei der Umsetzung der Arsenverbindung $R\text{-P-N(CH}_3\text{)-As(CH}_3\text{)}_2$ mit Trimethylsilylazid. Auch dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß sowohl eine Spaltung der N-P-Bindung als auch der N-As-Bindung stattgefunden hat.

2.2.7.3. Mit Methyljodid

Die Umsetzung der Verbindungen $R\text{-P-N(CH}_3\text{)-M(CH}_3\text{)}_n$



mit Methyljodid zur Darstellung von Phosphoniumjodiden analog den Gl. (51), (52) und (53) in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur führt nur für $M = \text{Si}$ nach



zu einer definierten Verbindung (Versuch 15).

Die farblose, feste Substanz isolierten wir in 89-proz. Ausbeute. Sie ist in CH_2Cl_2 und CHCl_3 löslich und hat einen Schmelzpunkt von $240\text{-}242^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

Das Protonenresonanzspektrum der Verbindung, vermessen in CH_2Cl_2 , entspricht den Erwartungen (Abb. 26).

Die erste Verbindung dieses Typs wurde kürzlich von Nöth et al.⁵⁵⁾ durch Umsetzung von Triphenylphosphordibromid mit Bis-(trimethylsilyl)-amin dargestellt.

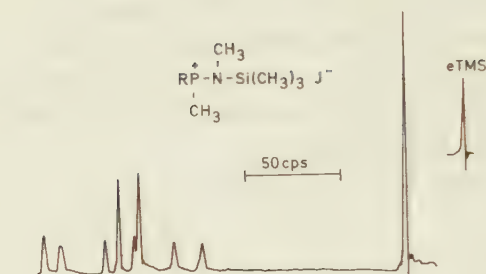


Abb. 26. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXXI.

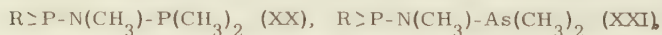
Verb.	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$\delta(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$\delta(\text{PCH}_3)$	$\delta(\text{SiCH}_3)$
XXXI.	-165,6 D	-224,0 D	-180,0 D	-144,5 D	-31,0 S

Tab. 27. Chemische Verschiebung δ in cps der Verb. XXXI.

Verb.	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_2)_\text{R}$	$J^{31}\text{P}(\text{NCH}_3)_\text{S}$	$J^{31}\text{PCH}_3$
XXXI.	10,7	8,8	15,15	14,5

Tab. 28. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XXXI.

Die Umsetzung der Phosphor- oder Arsen-Verbindung,

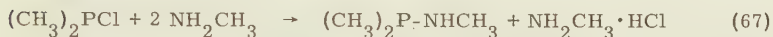


mit Methyljodid in ätherischer Lösung führt zu uneinheitlichen Produkten.

(Das ^1H -NMR-Spektrum läßt sich nicht eindeutig so interpretieren, daß statistisch verteilt Quartärsalzbildung eintritt; bei der Arsen-Verbindung hat es den Anschein, als würde teilweise auch die As-N-Bindung gespalten).

2.2.8. Dimethylphosphino-methylamin und Bis-(dimethylphosphino)-methylamin

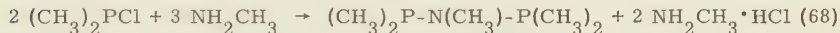
Durch Umsetzung des nach einer Vorschrift von H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier⁴⁹⁾ leicht zugänglichen Dimethylchlorphosphins $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ mit Methylamin erhielten wir nach



XXXII

Dimethylphosphino-methylamin XXXII in 42-proz. Ausbeute (Versuch 16).

Zu dessen Darstellung legt man Methylamin in großem molarem Überschuß als Lösung in Petroläther vor und gibt dazu bei -70°C Dimethylchlorphosphin als konzentrierte Lösung in Petroläther. Durch Arbeiten bei tiefer Temperatur und durch Verwendung eines großen Methylamin-Überschusses wird erreicht, daß das Ausmaß der Bildung des Bis-(dimethylphosphino)-methylamins XXXIII nach



XXXIII

möglichst niedrig gehalten wird.

Dimethylphosphino-methylamin XXXII kondensiert leicht nach



XXXII

XXXIII

bei mäßig erhöhten Temperaturen unter Methylaminaustritt zum Bis-(dimethylphosphino)-methylamin XXXIII. In Lösung bei Raumtemperatur ist es tagelang ohne merkliche Kondensation haltbar, während es in Substanz bei dieser Temperatur langsam kondensiert. Es kann daher nur bei tiefen Temperaturen längere Zeit aufbewahrt werden. Wenn es zu weiteren Synthesen Verwendung finden soll, empfiehlt sich eine sofortige Umsetzung nach dessen Isolierung.

Bei diesem Darstellungsverfahren für das Dimethylphosphino-methylamin erhält man als Nebenprodukt in ca. 11-proz. Ausbeute auch das Diphosphino-Derivat XXXIII.

Die Darstellung dieser Substanz gelingt in 55-proz. Ausbeute durch Reaktion von Dimethylchlorphosphin und Methylamin nach Gleichung (68) bei -70°C , wobei die Reaktionspartner im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden (Versuch 17). Durch einfaches Erwärmen des Dimethylphosphino-methylamins (s. Gl. 69 Destillation bei Normaldruck) gelingt es gleichfalls, das Bis-(dimethylphosphino)-methylamin in guter Ausbeute zu isolieren.

Beide Verbindungen stellen farblose, bewegliche Flüssigkeiten dar, die in Petroläther, Äther und Benzol gut löslich sind. Beide Substanzen sind an der Luft selbstentzündlich, ihre physikalischen Daten sind in Tabelle 29, ihre ^1H -NMR-Spektren in den Tabellen 30 und 31 gegenübergestellt (s. Abb. 27 u. 28).

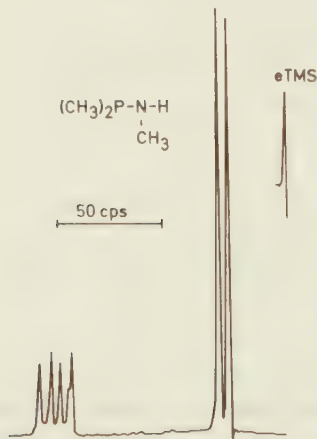


Abb. 27. ^1H -NMR-Spektrum
der Verb. XXXII.

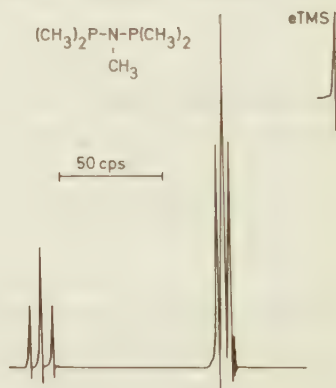


Abb. 28. ^1H -NMR-Spektrum
der Verb. XXXIII.

Verb.	Sdp °C/Torr	Fp °C
XXXII.	50- 52/165	-
XXXIII.	114-116/165 165-167/760	(-11) - (-10)

Tab. 29. Physikalische Daten der Dimethyl-phosphino-methylamine XXXII u. XXXIII.

Verb.	δ (NCH ₃)	δ (PCH ₃)
XXXII.	-109,5 DD	-29,6 D
XXXIII.	-142,0 T	-54,5 T

Tab. 30. Chemische Verschiebung δ der Verb. XXXII-XXXIII (Verb. XXXII in Benzol, Verb. XXXIII in Substanz vermessen).

Verb.	J ³¹ PNCH ₃	J ³¹ PCH ₃	J ¹ HNCH ₃
XXXII.	10,0	4,7	5,8
XXXIII.	5,6	3,15	-

Tab. 31. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XXXII u. XXXIII.

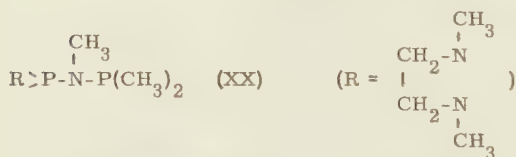
Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung XXXII besteht aus einem Dublett für die PCH₃-Gruppen und einem dublettisierten Dublett für die NCH₃-Gruppe. Die Dublettisierung des letzteren kann erst beim Vermessen in Lösung beobachtet werden. Das Spektrum der unverdünnten Substanz liefert für die NCH₃-Gruppe ein verbreitertes Dublett. Daneben findet man (stets reproduzierbar) im Bereich des Signals der NCH₃-Gruppe ein weiteres Signal, dessen Zuordnung nicht eindeutig möglich ist. Den

gefundenen Flächenverhältnissen zufolge sollte dieses Signal jedoch Teil des Signals der NCH_3 -Gruppe sein. (Möglicherweise handelt es sich um geringe Mengen anhaftenden Methylamins; eine Verkleinerung dieses Signals konnte aber nach mehrstündigem Behandeln der Substanz am Ölpumpenvakuum nicht beobachtet werden!).

Das Spektrum der Verbindung XXXIII (s. Abb. 28) weist für die NCH_3 - und PCH_3 -Gruppe Tripletstruktur auf und zeigt damit eine Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Tetramethyldiphosphins $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$, dessen PCH_3 -Gruppen gleichfalls ein Triplet liefern ⁴⁴⁾. Es wird hierbei angenommen, daß dieses Triplet durch Überlagerung zweier Dubletts ($\text{J}^{31}\text{P}-\text{C}-\text{H}$ - und $\text{J}^{31}\text{P}-\text{P}-\text{C}-\text{H}$ -Kopplung) mit nahezu gleichen Kopplungskonstanten zustandekommt. Als Summe der beiden nicht unterscheidbaren Kopplungskonstanten ergibt sich $\text{J}(\text{}^{31}\text{P}-\text{}^1\text{H}) = 14,2 \text{ Hz}$.

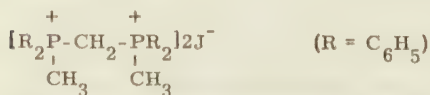
Das für Verbindung XXXIII gefundene Triplet der PCH_3 -Gruppen kann man sich ebenfalls durch Überlagerung zweier Dubletts entstanden denken ($\text{J}^{31}\text{P}-\text{C}-\text{H}$ und $\text{J}^{31}\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{C}-\text{H}$).

Interessant ist jedoch in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß bei Verbindung XX (s. Diskussion S. 44-45),



die $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe (Dublett) keine weitere Dublettisierung durch den Ringphosphor erfährt. Dies zeigt, daß hier keine $^{31}\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{C}-\text{H}$ -Kopplung stattfindet.

Auch Carty und Harris ⁴⁵⁾ finden z. B. im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung

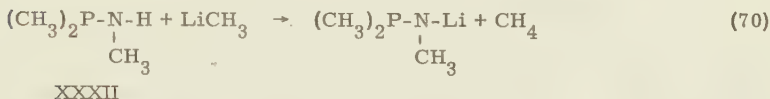


keinen Hinweis auf eine Kopplung $^{31}\text{P}-\text{C}-\text{P}-\text{C}-\text{H}$ über vier Bindungen hinweg. Sie nehmen die Kopplungskonstante $\text{J}^{31}\text{P}-\text{C}-\text{P}-\text{C}-\text{H}$ als nahezu Null an.

2.2.9. Reaktionen des Dimethylphosphino-methylamins und Bis-(dimethylphosphino)-methylamins

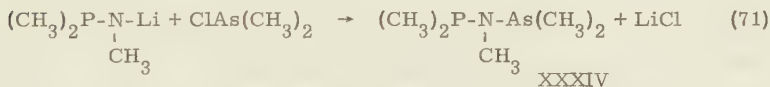
2.2.9.1. Darstellung von (Dimethylphosphino)-(dimethylarsino)- methylamin

Entsprechend der Umsetzung des 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans mit Lithiumalkylen [Gl. (55)] setzten wir Dimethylphosphino-methylamin mit Methyllithium nach

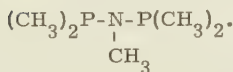


zunächst zum Lithiumsalz des Dimethylphosphino-methylamins um. Die Metallierung in ätherischer Lösung bei -70°C geht unter stürmischer Methanentwicklung vonstatten. Die Reaktionslösung bleibt klar, das gebildete Lithiumsalz ist in Äther gut löslich (eine Metallierung mit $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sollte ebenfalls möglich sein).

Die nachfolgende Umsetzung mit Dimethylchlorarsin bei -70°C liefert unter LiCl -Abspaltung nach



das (Dimethylphosphino)-(dimethylarsino)-methylamin in 63-proz. Ausbeute als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $63-65^\circ\text{C}/12\text{ mm}$ und einem Schmelzpunkt von $(-31) - (-30)^\circ\text{C}$ (Versuch 18). Die Substanz ist in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich und empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, wenn auch nicht in dem Maße wie die entsprechende Phosphorverbindung



Das Protonenresonanzspektrum zeigt die erwarteten Signale vom berechneten Flächenverhältnis (Abb. 29). Die Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten sind den Tabellen 32 und 33 zu entnehmen.

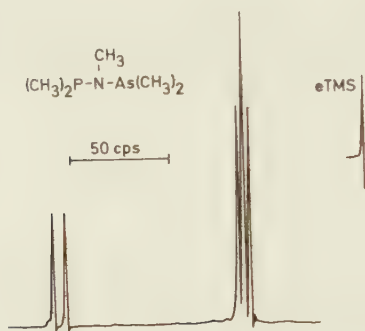


Abb. 29. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXXIV.

Verb.	δ (PCH_3)	δ (AsCH_3)	δ (NCH_3)
XXXIV.	-60,3 D	-60,5 D	-154,0 D

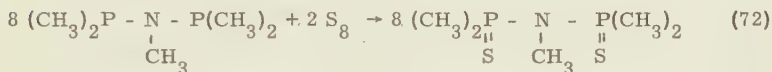
Tab. 32. Chemische Verschiebung δ in cps der Verb. XXXIV (in Substanz vermessen).

Verb.	$J^{31}\text{PCH}_3$	$J^{31}\text{PNCH}_3$	$J^{31}\text{PNAsCH}_3$
XXXIV.	6,25	6,3	0,7

Tab. 33. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XXXIV.

2.2.9.2. Reaktion von Bis-(dimethylphosphino)-methylamin mit Schwefel

Die Umsetzung von Bis-(dimethylphosphino)-methylamin mit Schwefel im molaren Verhältnis 1:2 in benzolischer Lösung bei Eiskühlung führt in stark exothermer Reaktion nach



XXXV

zum Di-Schwefelderivat XXXV (88-proz. Ausbeute) (Versuch 19). Die farblose, feste Substanz fällt nach Umkristallisation aus Äther in feinen Nadelchen an (Fp = 87-89°C). Sie ist in Benzol gut, in Äther wenig und in Petroläther nicht löslich.

Das Protonenresonanzspektrum der Verbindung, in Benzol aufgenommen, zeigt die erwarteten Signale (s. Abb. 30).

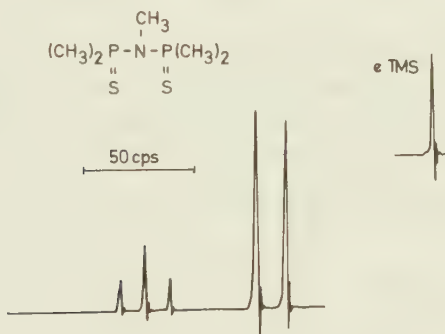


Abb. 30. ¹H-NMR-Spektrum der Verb. XXXV.

Verb.	δ (PCH ₃)	δ (NCH ₃)	Verb.	$J^{31}\text{PCH}_3$	$J^{31}\text{PNCH}_3$
XXXV.	-72,0 D	-128,5 T	XXXV.	13,4	11,3

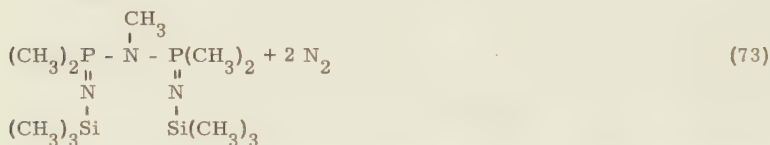
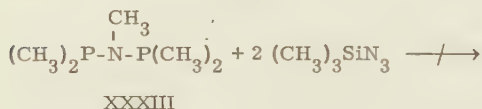
Tab. 34. Chem. Verschiebung
 δ in cps.

Tab. 35. Kopplungskonstanten J
in Hz.

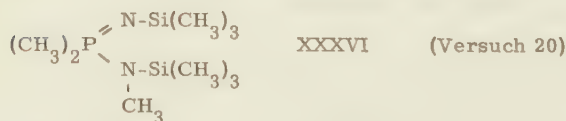
2.2.9.3. Reaktion von Bis-(dimethylphosphino)-methylamin
mit Trimethylsilylazid

Wie bereits früher beschrieben, tritt bei der Behandlung von Verbindungen des Typs >P-N-P< mit Trimethylsilylazid Spaltung einer P-N-Bindung ein.

Auch die Umsetzung des Bis-(dimethylphosphino)-methylamins $(\text{CH}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)\text{-P}(\text{CH}_3)_2$ mit 2 Mol Trimethylsilylazid verläuft nicht nach



unter Bildung eines Bis-(N-Silylimino)-Derivates, sondern liefert stattdessen neben einem nicht definierbaren, höhermolekularen, harzartigen Produkt in 27-proz. Ausbeute eine farblose, bewegliche, destillierbare Flüssigkeit, der aufgrund der analytischen Daten und des ^1H -NMR-Spektrums die folgende Zusammensetzung zugeschrieben werden muß:



Die Entstehung dieser Verbindung ist nur dann erklärbar, wenn man wiederum die Spaltung einer P-N-Bindung im Bis-(dimethylphosphino)-methylamin XXXIII annimmt.

Die Substanz besitzt einen Siedepunkt von $49^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm}$ und einen Schmelzpunkt von $(-23) - (-22)^\circ\text{C}$, sie ist in Äther, Petroläther und Benzol gut

löslich. Die Werte der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten des ^1H -NMR-Spektrums (s. Abb. 31) sind in den Tabellen 36 und 37 zusammengestellt.

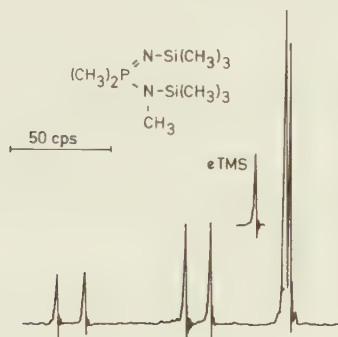


Abb. 31. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXXVI.

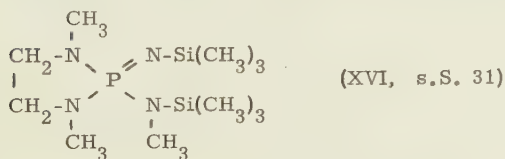
Verb.	δ (PCH_3)	δ (NCH_3)	δ ($-\text{NSiCH}_3$)	δ ($=\text{NSiCH}_3$)
XXXVI.	-28,8 D	-92,0 D	+15,0 S	+17,0 D

Tab. 36. Chemische Verschiebung δ in cps der Verb. XXXVI (vermessen in Benzol).

Verb.	$J^{31}\text{PCH}_3$	$J^{31}\text{PNCH}_3$	$J^{31}\text{P}=\text{NSiCH}_3$
XXXVI.	12,5	13,7	0,3

Tab. 37. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XXXVI.

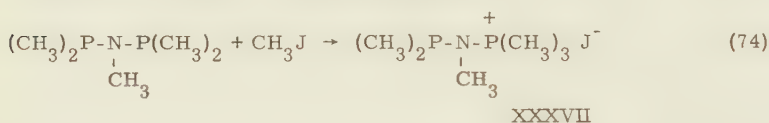
Ähnlich wie bei dem entsprechenden Silyliminphosphin XVI



wird auch hier wiederum nur das Signal der an den Imin-Stickstoff gebundenen Trimethylsilylgruppe dublettisiert ($J^{31}\text{P}=\text{N}-\text{Si}-\text{C}-\text{H}$). (Die Zuordnung des aufgespaltenen Signals erfolgte in Analogie zu den Verbindungen XIII bis XVI, Tabellen 12-13, S. 31).

2.2.9.4. Reaktion von Bis(dimethylphosphino)-methylamin mit Methyljodid

Bis-(dimethylphosphino)-methylamin setzt sich in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur mit Methyljodid nach



zum Monophosphoniumjodid um (Versuch 21). Durch Einwirkung eines Überschusses an Methyljodid oder längerer Reaktionsdauer ist kein Diphosphoniumdijodid zu erhalten. Die farblose Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von 114°C und ist in CH_2Cl_2 und CHCl_3 löslich. Sie ist Luft und Feuchtigkeit gegenüber sehr empfindlich [$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$ -Bildung]. Ihre ^1H -NMR-Daten (selbst in den über P_4O_{10} destillierten Lösungsmitteln CH_2Cl_2 und CHCl_3 ist immer geringfügig das Signal des $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ zu beobachten) können den Tabellen 38 und 39 entnommen werden (s. Abb. 32).

Verb.	$\delta[\text{P}(\text{CH}_3)_2]$	$\delta[\overset{+}{\text{PCH}_3}_3]$	$\delta(\text{NCH}_3)$
XXXVII	-89,8 D	-148,5 DD	-183,5 DD

Tab. 38. Chem. Verschiebung δ in cps der Verb. XXXVII (in CHCl_3 vermessen).

Verb.	$J^{31}\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$J^{31+}\text{PNCH}_3$	$J^{31+}\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$J^{31}\text{PNCH}_3$	$J^{31+}\text{PNPCH}_3$
XXXVII.	5, 5	11, 5	13, 2	1, 5	1, 5

Tab. 39. Kopplungskonstanten J in Hz der Verb. XXXVII.

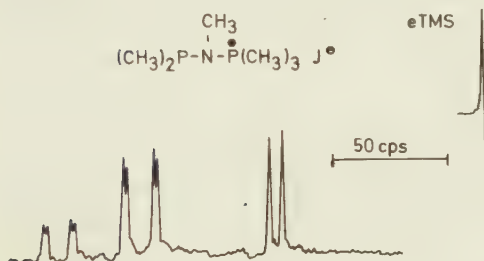
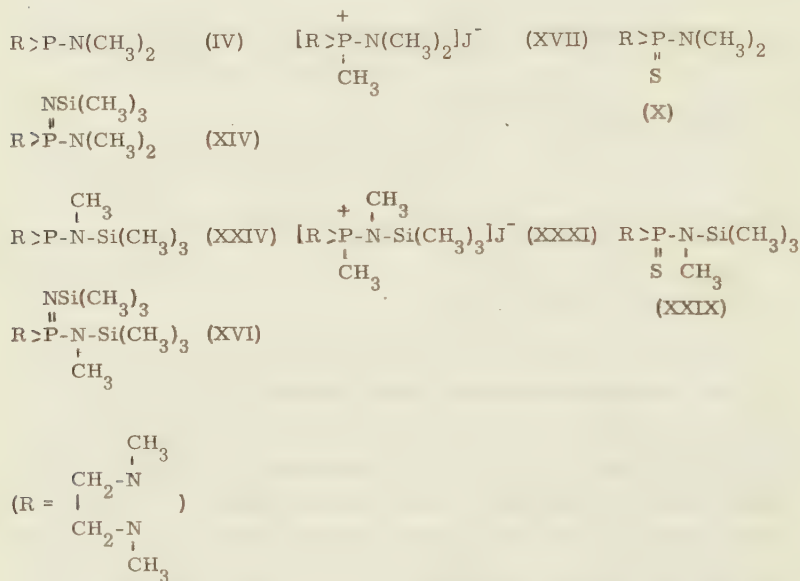


Abb. 32. ^1H -NMR-Spektrum der Verb. XXXVII.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die verschiedenartig gebundenen Methylgruppen die erwarteten Signale vom berechneten Flächenverhältnis. Das Signal der NCH_3 -Gruppe weist ein dublettisiertes Dublett auf. Die größere Kopplungskonstante $J^{31+}\text{PNCH}_3$ schreiben wir der Kopplung des quartären Phosphoratoms, die kleinere Kopplungskonstante $J^{31}\text{PNCH}_3$ der des dreibindigen Phosphors mit der NCH_3 -Gruppe zu. Während das Signal des dreibindigen Phosphors, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe, nicht mehr aufgespalten wird (Dublett), erfährt die $\text{P}^+(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe dagegen eine zusätzliche Dublettisierung (dublettisiertes Dublett), wobei die Kopplung $J^{31}\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{C}-\text{H} = 1,5 \text{ Hz}$ beträgt.

2.2.10. ^1H -NMR-spektroskopischer Vergleich einiger Aminophosphin-
Derivate mit drei-, vier- und fünfbändigem Phosphor

Für einen derartigen Vergleich bieten sich folgende von uns erstmals
dargestellte Verbindungen an:

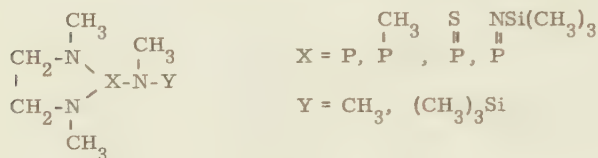


Wegen der starken Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Ver-
schiebung sollen nur die Kopplungskonstanten miteinander verglichen
werden. Die Kopplungskonstante der Methylenprotonen des Ringes
läßt sich nur in einigen Fällen exakt angeben und wird daher zum
Vergleich nicht mit herangezogen.

Verb.	$J(^{31}\text{P-N-C-H})_{\text{R}}$	$J(^{31}\text{P-N-C-H})_{\text{S}}$	$J^{31}\text{P=N-Si-C-H}$	$J^{31}\text{P-N-Si-C-H}$	$J^{31}\text{P-C-H}$
IV	12, 65	7, 4			
XXIV	12, 5	3, 3		2, 0	
XVII	10, 5	11, 0			15, 1
XXXI	10, 7	15, 15		0	14, 5
X	12, 0	11, 3			
XXIX	12, 2	14, 5		0	
XIV	10, 4	10, 2	0, 40		
XVI	9, 8	14, 3	0, 35	0	

Tab. 40. Kopplungskonstanten in Hz der Verbindungen IV, X, XIV, XVI, XVII, XXIV, XXIX, XXXI.

Nimmt man einmal grob vereinfacht für den dreibindigen Phosphor $\sim p^3$ -, den vierbindigen $\sim sp^3$ - und den fünfbindigen $\sim sp^3d$ -Hybridisierung an (ausführliche Diskussion dieses Problems siehe: R.F. Hudson, Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, Academic Press, New York 1965), so läßt sich für die Substanzklasse



folgender Zusammenhang erkennen:

Die Kopplung des Phosphors ($\text{X} = \text{P}$) mit der CH_3N -Gruppe des Ringes, $J^{31}(\text{PNCH})_{\text{R}}$, wird durch die Oxidationsstufe von X geringfügig, durch den Liganden Y so gut wie nicht beeinflusst.

Die Kopplung des Phosphors mit der CH_3N -Gruppe des Substituenten, $J^{31}(\text{PNCH})_{\text{S}}$, läßt eindeutig eine Abhängigkeit sowohl von X als auch von Y erkennen.

$J^{31}(\text{PNCH})_{\text{S}}$ steigt beim Übergang $\text{P}^{\text{III}} \rightarrow \text{P}^{\text{V}}$ erwartungsgemäß an (z.B. IV $\rightarrow$ X; 7,4 $\rightarrow$ 11,3), $J^{31}(\text{PNCH})_{\text{R}}$ dagegen fällt überraschenderweise ab (z.B. IV $\rightarrow$ XIV; 12,65 $\rightarrow$ 10,4).

Während $J^{31}(\text{PNCH})_{\text{R}}$ von Y unbeeinflusst bleibt, wird $J^{31}(\text{PNCH})_{\text{S}}$ beim P^{III} -Derivat XXIV um ca. 4 Hz verkleinert (verglichen mit IV), beim P^{IV} -Derivat XXXI dagegen um ca. 4 Hz vergrößert (verglichen mit XVII). $J^{31}\text{PCH}$ ($\text{X} = \text{PCH}_3$) wird von Y so gut wie nicht beeinflusst (siehe XVII und XXXI).

Eine long-range Kopplung des Phosphors mit der Trimethylsilylgruppe des Amin-Stickstoffs ist nur beim P^{III} -Derivat XXIV zu beobachten (bei allen anderen Verbindungen XXXI, XXIX und XVI ist sie Null). Bei Verbindung XVI ist sie (im Gegensatz zum Ausgangsprodukt XXIV) nur noch bei der an den Imin-Stickstoff gebundenen Trimethylsilylgruppe zu beobachten ($J^{31}\text{P}=\text{N}-\text{Si}-\text{C}-\text{H} = \sim 0,4 \text{ Hz}$).

Nimmt man an, daß die Kopplung stark durch den Fermi-Kontaktterm beeinflusst wird (siehe dazu: G.M. Whitesides, J.L. Beauchamp und J.D. Roberts⁵⁶). Diese Autoren fordern für "schwere" Atome, wie z.B. P, daß hier die Kopplung nicht dominierend durch den Fermi-Kontaktterm beeinflusst wird), so läßt sich bei unserer Substanzklasse zusammenfassend feststellen:

Eine Änderung der Hybridisierung am Phosphor hat auf die Kopplungskonstante $J^{31}(\text{PNCH})_{\text{R}}$ kaum, auf $J^{31}(\text{PNCH})_{\text{S}}$ einen deutlichen Einfluß (Anstieg beim Übergang von $\text{P}^{\text{III}} \rightarrow \text{P}^{\text{V}}$).

Führt man am N-Atom des Substituenten anstelle einer CH_3 - eine Trimethylsilylgruppe (sie kann sowohl einen induktiven als auch mesomeren Effekt, $(p \rightarrow d)_{\text{N}}$ -Bindungsverstärkung, ausüben) ein, so wird $J^{31}(\text{PNCH})_{\text{S}}$ unterschiedlich beeinflusst. Da man annehmen kann, daß die Trimethylsilylgruppe - wenn überhaupt - bei allen Derivaten die Hybridisierung des Stickstoffatoms am Substituenten gleichmäßig beeinflusst, so wäre beim P^{III} -Derivat XXIV die stärkste Änderung der Hybridisierung am Phosphor zu diskutieren (möglicherweise wird der hier beobachtete Effekt aber auch durch die räumliche Orientierung des "freien" Elektronenpaares am P-Atom mitbestimmt). Inwieweit prinzipiell mögliche $(p \rightarrow d)_{\text{N}}$ -Bindungsanteile zwischen den P-N-Bindungen eine entscheidende Rolle spielen, kann durch diese Untersuchungen nicht entschieden werden.

3. Beschreibung der Versuche

3.1. Analysenmethoden

3.1.1. Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

Die C, H, N - Analysen wurden von Frl. G. Weiß und Frau B. Steinle im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg sowie vom Mikroanalytischen Labor I. Beetz, Kronach, nach der quantitativen organischen Mikroanalysenmethode durchgeführt.

3.1.2. Bestimmung von Phosphor

Etwa 100 mg der zu analysierenden Substanz wurden in einer Parr-Bombe mit Na_2O_2 und Äthylenglykol als Zündmittel aufgeschlossen, gebildetes Phosphat als MgNH_4PO_4 gefällt, dieses bei 900°C zu $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ verglüht und als solches ausgewogen.

3.1.3. Bestimmung von Schwefel

Etwa 100 mg Substanz wurden in einer Parr-Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen, gebildetes Sulfat als BaSO_4 gefällt und nach kurzem Glühen bei 800°C als solches ausgewogen.

3.1.4. Bestimmung von Jod

Etwa 100-200 mg der salzartigen Substanzen wurden in leicht salpetersaurem Wasser gelöst und Jodid nach Volhard titriert.

3.1.5. Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol unter Stickstoff bestimmt.

3.1.6. ^1H -NMR-Spektren

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät "Varian A 60" der Firma Varian, Palo Alto, Kalifornien.

Die Substanzen wurden entweder als ca. 10-proz. Lösung in Benzol oder unverdünnt vermessen. Sämtliche Phosphoniumjodide wurden als gesättigte Lösungen in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 vermessen. Als externer

Standard wurde stets Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Die in den Tabellen benutzten Abkürzungen haben folgende Bedeutung: S = Singulett; D = Dublett; T = Triplett; M = Multipllett; DD = dublettisiertes Dublett. Die angegebenen Kopplungskonstanten sind Absolutbeträge, wie sie aus den Bandenaufspaltungen gewonnen werden. Auf die Problematik des relativen Vorzeichens der Kopplungskonstanten (siehe hierzu z.B. H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag 1965, Seiten 37-54 und Literaturstelle ⁴⁵⁾) wurde in dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

3.1.7. IR-Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Gerät Perkin-Elmer Nr. 337. Die Verbindungen wurden in Substanz, in Nujol-Suspension bzw. mit Petroläther verdünnt zwischen KBr-Fenstern vermessen. Zur Charakterisierung der Verbindungen mit N-H-Gruppen interessierte vor allem die N-H-Valenzschwingung, die jeweils im Bereich zwischen 3300 und 3360 cm^{-1} zu finden war.

3.2. Ausgangsmaterialien

3.2.1. Lösungsmittel

Die für die Umsetzungen benötigten Lösungsmittel Petroläther (30-50), Äther und Benzol wurden über Natrium vorgetrocknet und nach Destillation über LiAlH_4 in absolut trockener Form verwendet.

3.2.2. CH_3Li und $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$

Das für die Metallierungen verwendete Methyllithium wurde mir von Herrn G. Jonas als Lösung in Äther zur Verfügung gestellt, n-Butyllithium als Lösung in n-Hexan war käuflich zu erwerben. Zur Gehaltsbestimmung der Lösungen wurde hiervon 1 ml in Wasser zersetzt und mit n/10 - HCl gegen Methylrot titriert.

3.2.3. Trimethylchlorsilan, Trimethylchlorgerman, Trimethylchlorstannan

Käufliches Trimethylchlorsilan wurde nach einmaliger Destillation zur Umsetzung verwendet.

Trimethylchlorgerman wurde mir von Herrn H. Blaß, Trimethylchlorstannan von Herrn S. Ronecker zur Verfügung gestellt.

3.2.4. Dimethylchlorphosphin

Die Darstellung von Dimethylchlorphosphin verlief über mehrere Stufen:

- a) Durch Umsetzung von PCl_3 mit Schwefel in Anwesenheit von AlCl_3 erhielt man nach Knotz PSCl_3 ⁴⁶⁾.
- b) Aus PSCl_3 und einer Grignard-Lösung aus Methyljodid und Magnesium wurde Tetramethyldiphosphin-disulfid $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ dargestellt ⁴⁷⁾.
- c) Tetramethyldiphosphin-disulfid ließ sich mit SO_2Cl_2 in CCl_4 unter Bildung von Dimethylthiophosphinsäurechlorid $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{Cl}$ spalten ⁴⁸⁾.
- d) Durch Entschwefelung des $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{Cl}$ mit $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ wurde Dimethylchlorphosphin in 71-proz. Ausbeute als farblose, stark an der Luft rauchende Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $76^\circ\text{C}/760\text{ mm}$ erhalten ⁴⁹⁾.

3.2.5. Dimethylchlorarsin

Durch Reaktion von Kakodylsäure $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})\text{OH}$ und NaH_2PO_2 in konz. HCl wurde Dimethylchlorarsin als farblose Flüssigkeit erhalten ⁵⁰⁾.

3.2.6. Dimethylchlorstibin

Die Darstellung von Dimethylchlorstibin $(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}$ erfolgte nach einer Vorschrift von Wittig ⁵¹⁾:

- a) Aus SbCl_3 und einer Grignardlösung aus Methyljodid und Magnesium wurde Trimethylstibin erhalten.
- b) Durch Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von Trimethylstibin entstand $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$.
- c) Durch thermische Zersetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ bei 210°C wurde Dimethylchlorstibin dargestellt.

3.2.7. Trimethylsilylazid

Durch 6-tägiges Erhitzen von Trimethylchlorsilan und überschüssigem NaN_3 in Äther (unter Rückfluß) entstand Trimethylsilylazid als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $91\text{-}92^\circ\text{C}/760\text{ mm}$ ⁵²⁾.

3.3. Durchgeführte Versuche

Versuch 1a

Darstellung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan

Ansatz: 7,8 g (57 mMol) PCl_3

10,0 g (114 mMol) N,N'-Dimethyläthylendiamin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung von PCl_3 in 120 ml Petroläther bei Eiskühlung und unter magnetischem Rühren innerhalb 1/2 Stunde die Lösung von N,N'-Dimethyläthylendiamin in 30 ml Petroläther getropft. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag von Aminhydrochlorid aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Mischung eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur nachgerührt, dann der Niederschlag durch eine G3-Umkehrfritte abfiltriert und dieser mit 50 ml Petroläther gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird die Substanz im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 5,7 g = 66 % d.Th.

Siedepunkt: 98-100°C/14 mm

Schmelzpunkt: 1-3°C

Analysen:

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{P}$ (152,49)

	% C	% H	% N	% Cl
ber.:	31,48	6,56	18,37	23,25
gef.:	31,9	6,7	18,8	23,0

Molekulargewicht: 170

Versuch 1b

Darstellung von 2-Brom-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan

Ansatz: 15,4 g (57 mMol) PBr_3

10,0 g (114 mMol) N,N'-Dimethyläthylendiamin

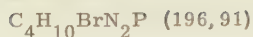
Durchführung: wie in Versuch 1a.

Ausbeute: 3,5 g = 26 % d.Th.

Siedepunkt: 77-81°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: 9-11°C

Analysen:



	% C	% H	% N
ber.:	24,38	5,08	14,29
gef.:	23,1	5,5	13,4

Molekulargewicht: 215

Versuch 2

Umsetzung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (I) mit LiAlH_4 und NaBH_4

Ansatz: 4,6 g (30 mMol) (I)

0,3 g (8 mMol) LiAlH_4 bzw. 0,3 g (9 mMol) NaBH_4

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer Suspension von LiAlH_4 in 60 ml Äther bei -20°C und magnetischem Rühren eine Lösung von (I) in 30 ml Äther innerhalb 1/2 Stunde gegeben. Es wird weitere 2 Stunden bei Kühlung und 2 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt. Dabei der anschließenden Filtration erhaltene Filtrat färbt sich sofort bräunlich. Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum kann kein Produkt aufgefangen werden. Im Destillationskolben verbleiben geringe Mengen einer nicht destillierbaren, braunen, harzartigen, nicht zu definierenden Substanz. Wir führten die gleiche Reaktion in Äther bei -70°C durch und erhielten das gleiche negative Ergebnis.

Zur Umsetzung von (I) mit NaBH_4 gaben wir die beiden Reaktionspartner in 100 ml Äther zusammen, rührten 12 Stunden bei Zimmertemperatur und dann noch 24 Stunden bei Siedetemperatur des Lösungsmittels, filtrierten von Unlöslichem ab und destillierten fraktioniert im Wasserstrahlpumpenvakuum.

In einer Ausbeute von 4,2 g = 91 % erhielten wir bei einem Siedepunkt von $96^\circ\text{C}/13 \text{ mm}$ das Ausgangsprodukt (Verb. I) zurück.

Nach 24-stündigem Erhitzen unter Rückfluß (gleiche Reaktionspartner) in Benzol konnte wiederum nur Verbindung I zurückerhalten werden.

Versuch 3

Umsetzung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (I) mit Natrium

Ansatz: 4,2 g (27,5 mMol) (I)

0,65 g (28 mMol) Na

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung von (I) in 60 ml absolutem Dioxan grobgeschnittenes Na gegeben und 6 Stunden unter magnetischem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Dabei nimmt die Reaktionsmischung eine schmutziggrüne Färbung an. Nach weiteren 12 Stunden Rühren bei Zimmertemperatur wird durch eine G3-Umkehrfritte von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat im Öl-pumpenvakuum fraktioniert destilliert. Es konnten 2,0 g eines schwach gelbgefärbten dicken Öls vom Siedepunkt $K_p = 136-139^{\circ}\text{C}$ erhalten werden, dessen Redestillation ein farbloses Öl ergab. Als Destillationsrückstand verbleiben geringe Mengen eines zähen, nicht destillierbaren Öls, dessen ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen aufweist.

Ausbeute: 1,8 g = 61 % bez. auf Verb. I

Siedepunkt: $132-134^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $40-42^{\circ}\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{P}_2$ (320,08)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	45,00	9,37	26,27	19,36
gef.:	44,4	9,3	25,8	18,7

Molekulargewicht: 308

Versuch 4

Reaktion des 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans (I) mit sekundären Aminen

a) Reaktion von (I) mit Dimethylamin

Ansatz: 5,5 g (36 mMol) (I)

3,6 g (80 mMol) Dimethylamin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von (I) in 100 ml Petroläther bei magnetischem Rühren die auf -20°C gekühlte Lösung von Dimethylamin in 30 ml Petroläther innerhalb 15 Minuten gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag von Aminhydrochlorid aus. Es wird eine weitere Stunde bei Eiskühlung und eine Stunde bei Zimmertemperatur nachgerührt, dann von Unlöslichem durch eine G3-Umkehrfritte abfiltriert, mit 50 ml Petroläther gewaschen und das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 5,0 g = 86 % d.Th.

Siedepunkt: $26^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$

Schmelzpunkt: -40°C

Analysen:

$C_6H_{16}N_3P$ (160,99)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	44,73	9,94	26,08	19,25
gef.:	44,9	10,2	26,0	18,6

Molekulargewicht: 151

b) Reaktion von (I) mit Äthylenimin

Ansatz: 5,5 g (36 mMol) (I)

1,55 g (36 mMol) Äthylenimin

3,7 g (36,6 mMol) Triäthylamin

Durchführung: Zu einer Lösung von Äthylenimin und Triäthylamin in 100 ml Petroläther wird unter Stickstoffatmosphäre, magnetischem Rühren und Kühlung mit Eiswasser die Lösung von (I) in 50 ml Petroläther innerhalb 1/2 Stunde gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag von Aminhydrochlorid aus. Die Mischung wird eine weitere Stunde bei Eiskühlung und eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, dann durch eine G3-Umkehrfritte filtriert und das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 3,1 g = 54 % d.Th.

Siedepunkt: 43-44°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: glasartig bei tiefen Temperaturen

Analysen:

$C_6H_{14}N_3P$ (159,00)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	45,30	8,81	26,41	19,48
gef.:	45,2	9,1	26,7	18,7

Molekulargewicht: 149

c) Reaktion von (I) mit N,N'-Dimethyläthylendiamin

Ansatz: 4,5 g (30 mMol) (I)

2,64 g (30 mMol) N,N'-Dimethyläthylendiamin

Durchführung: wie Versuch 4a

Ausbeute: 3,6 g = 75 % d.Th.

Siedepunkt: 132-134°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: 40-42°C

Analysen:

$C_{12}H_{30}N_6P_2$ (319,99)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	45,00	9,37	26,27	19,36
gef.:	45,1	9,0	25,8	18,6

Molekulargewicht: 308

Versuch 5

Reaktion des 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans (I)
mit Methylamin

a) Reaktion zum Mono-diazaphospholan-Derivat

Ansatz: 5,6 g (36,7 mMol) (I)

7,0 g (226 mMol) Methylamin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu einer auf $-70^{\circ}C$ gekühlten Lösung von Methylamin in 20 ml Petroläther 100 ml einer Lösung von (I) in Petroläther innerhalb 1 Minute gegeben. Der farblose Niederschlag von Methylaminhydrochlorid fällt sofort aus. Anschließend wird noch so lange gerührt, bis das Kühlbad Zimmertemperatur erreicht hat. Nach Filtration und Waschen mit 50 ml Petroläther wird das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 4,0 g = 75 % d.Th.

Siedepunkt: $36-38^{\circ}C/0,1$ mm

Schmelzpunkt: $-6^{\circ}C$

Analysen:

$C_5H_{14}N_3P$ (146,99)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	40,82	9,53	28,58	21,07
gef.:	41,2	9,7	28,2	20,6

Molekulargewicht: 137

b) Reaktion zum Bis-diazaphospholan-Derivat

Ansatz: 4,6 g (30 mMol) (I)

1,4 g (45 mMol) Methylamin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von (I) in 100 ml Petroläther innerhalb 1 Stunde eine auf -50°C gekühlte Lösung von Methylamin in 30 ml Petroläther gegeben. Es wird dann eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur gerührt und nach Filtration durch eine G3-Umkehrfritte das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 3,2 g = 80 % d.Th.

Siedepunkt: $113-115^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $32-34^{\circ}\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_5\text{P}_2$ (262,98)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	41,10	8,75	26,62	23,53
gef.:	41,2	8,9	26,1	23,1

Molekulargewicht: 248

Versuch 6

Reaktion des 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans (I) mit NH_3 (a) und LiNH_2 (b)

a) Reaktion mit NH_3

Ansatz: 4,5 g (29,5 mMol) (I)

2,5 g (147 mMol) NH_3

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von NH_3 in 100 ml Petroläther innerhalb 1/2 Stunde die Lösung von (I) in 40 ml Petroläther gegeben. Es findet sofort eine Reaktion unter Ammonchloridabscheidung statt. Es wird weitere 2 Stunden bei Kühlung und eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, dann durch eine G3-Umkehrfritte filtriert und das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert. Neben einem farblosen Öl, das abdestilliert werden kann, verbleiben im Destillationskolben ca. 2 g einer Substanz, die sich bei einer Badtemperatur von 180°C langsam unter Braunfärbung zersetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum hiervon (vor der Zersetzung vermessen) weist eine Vielzahl nicht zuordenbarer Signale auf. Möglicherweise besteht die Substanz teilweise aus $(\text{R} > \text{P})_3\text{N}$.

Ausbeute: 1,5 g = 48 % (destillierte Substanz) bez. auf (I)

Siedepunkt/ $0,1\text{ mm}$: $133-135^{\circ}\text{C}$

Schmelzpunkt: $39-41^{\circ}\text{C}$

Analysen:

$C_{12}H_{30}N_6P_2$ (319,99)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	45,00	9,37	26,27	19,36
gef.:	44,4	8,7	25,1	19,0

Molekulargewicht: 305

b) Reaktion mit $LiNH_2$

Ansatz: 4,0 g (26,2 mMol) (I)

0,6 g (26,2 mMol) $LiNH_2$

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre werden die Reaktionspartner in 100 ml Äther zusammengegeben und unter magnetischem Rühren 5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration durch eine G3-Umkehrfritte wird das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Destillation liefert ein farbloses, gut kristallisierendes Öl. Daneben verbleiben im Destillationskolben ca. 2 g Substanz (siehe auch Versuch 6a), die sich bei einer Badtemperatur von $170^\circ C$ unter Braunfärbung zersetzt.

Ausbeute: 0,7 g = 25 % bez. auf (I)

Siedepunkt: $129-130^\circ C/0,1$ mm

Schmelzpunkt: $40-41^\circ C$

Analysen:

$C_{12}H_{30}N_6P_2$ (319,99)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	45,00	9,37	26,27	19,36
gef.:	44,9	9,1	25,8	18,8

Molekulargewicht: 310

Versuch 7

Reaktion des 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans (I) mit N,N-Dimethylhydrazin

a) Darstellung des Mono-diazaphospholan-Derivates

Ansatz: 5,7 g (37,4 mMol) (I)

7,2 g (119 mMol) N,N-Dimethylhydrazin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von N, N-Dimethylhydrazin in 50 ml Petroläther die Lösung von (I) in 50 ml Petroläther innerhalb 1/2 Stunde gegeben. Man rührt eine Stunde bei Kühlung und 2 Stunden bei Zimmertemperatur nach. Der Niederschlag von Hydrazin-hydrochlorid wird durch eine G3-Umkehrfritte abfiltriert, mit 50 ml Petroläther gewaschen und das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert. Neben viel Hauptprodukt können 0,5 g einer höher siedenden Fraktion ($K_p = 125-129^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$) als farbloses Öl isoliert werden. Es handelt sich hierbei um das Bis-diazaphospholan-Derivat des N, N-Dimethylhydrazins.

Ausbeute: 4,8 g = 73 % d.Th.

Siedepunkt: $43-44^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $(-16) - (-14)^{\circ}\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_4\text{P}$ (176,00)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	40,91	9,66	31,83	17,60
gef.:	40,8	9,6	31,9	17,0

Molekulargewicht: 173

b) Darstellung des Bis-diazaphospholan-Derivates

Ansatz: 5,4 g (35,4 mMol) (I)

6,5 g (108 mMol) N, N-Dimethylhydrazin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu einer auf 60°C erwärmten Lösung von (I) in 100 ml Benzol innerhalb 1 Stunde die Lösung von Dimethylhydrazin in 30 ml Benzol gegeben. Nach 2-stündigem Erhitzen unter Rückfluß und Filtration durch eine G3-Umkehrfritte wird das Filtrat im Vakuum destilliert. Neben 1,5 g des Monoproduktes (s. Versuch 7a) mit einem Siedepunkt von $43-46^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$ und einem nicht zu destillierenden Rückstand (ca. 1 g) kann die gewünschte Verbindung als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 2,2 g = 42,5 % d.Th.

Siedepunkt: $126-128^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$

Schmelzpunkt: erstarrt glasartig bei tiefen Temperaturen

Analysen:

$C_{10}H_{26}N_6P_2$ (291,99)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	41,10	8,91	28,77	21,22
gef.:	41,2	9,1	28,0	20,5

Molekulargewicht: 267

Versuch 8

Reaktionen von Amino-Derivaten des 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans mit Schwefel

a) 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (IV)

Ansatz: 1,0 g (6,2 mMol) (IV)

0,2 g (6,2 mMol) Schwefel

Durchführung: Zu einer Lösung von (IV) in 10 ml Benzol wird unter Überleiten von Stickstoff und magnetischem Rühren langsam Schwefel gegeben. Es tritt augenblickliche Erwärmung der Mischung ein, wobei der Schwefel vollständig verbraucht wird. Nach beendeter Zugabe läßt man die klare Lösung eine Stunde bei Zimmertemperatur rühren. Die fraktionierte Destillation im Vakuum liefert eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,0 g = 83,5 % d.Th.

Siedepunkt: 90-92°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: 16-17°C

Analysen:

$C_6H_{16}N_3PS$ (193,05)

	% C	% H	% N	% S
ber.:	37,30	8,29	21,75	16,61
gef.:	38,2	8,8	21,2	16,2

Molekulargewicht: 189

b) 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (VI)

Ansatz: 2,0 g (13,6 mMol) (VI)

0,435 (13,6 mMol) Schwefel

Durchführung: wie in Versuch 8a

Zur Isolierung des Reaktionsprodukts wird zunächst das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, die verbliebene farblose Festsubstanz dreimal mit Petroläther gewaschen und aus Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 1,8 g = 74 % d.Th.

Schmelzpunkt: 61-62°C

Analysen:

$C_5H_{14}N_3PS$ (179,05)

	% C	% H	% N	% S
ber.:	33,52	7,82	23,45	17,90
gef.:	32,9	8,2	22,7	17,2

Molekulargewicht: 188

c) 2-Bis-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholano-)methylamin (VII)

Ansatz: 2,2 g (8,35 mMol) (VII)

0,535 g (16,7 mMol) Schwefel

Durchführung: wie in Versuch 8a

Zur Isolierung des Reaktionsprodukts wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, die verbliebene farblose Festsubstanz dreimal mit Petroläther gewaschen und aus Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 2,2 g = 80,5 % d.Th.

Schmelzpunkt: 115-117°C

Analysen:

$C_9H_{23}N_5P_2S_2$ (327,10)

	% C	% H	% N	% S
ber.:	33,02	7,03	21,41	19,57
gef.:	32,7	7,0	21,5	20,0

Molekulargewicht: 299

Versuch 9

Reaktionen von 2-Amino-Derivaten des 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphospholans mit Trimethylsilylazid

- a) 2-Äthylenimino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (V)
+ $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$

Ansatz: 2,6 g (12,6 mMol) (V)

1,45 g (12,6 mMol) Trimethylsilylazid

Durchführung: Die beiden Reaktionspartner werden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml Benzol zusammengegeben und bei magnetischem Rühren langsam auf 80°C erwärmt, wobei bei 50°C Stickstoffentwicklung beginnt. Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde unter Rückfluß erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr feststellbar ist. Dabei nimmt es eine leicht milchige Trübung an. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation im Vakuum kann neben größeren Mengen eines harzartigen, braunen Destillationsrückstandes (das Protonenresonanzspektrum läßt keine sinnvolle Charakterisierung zu) in geringer Ausbeute eine farblose Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 0,5 g = 16 % d.Th.

Siedepunkt: $79-80^\circ\text{C}/0,1\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $(-14) - (-12)^\circ\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_4\text{PSi}$ (246,09)

	% C	% H	% N
ber.:	43,90	9,35	22,75
gef.:	43,9	9,1	22,2

Molekulargewicht: 236

- b) 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (IV)
+ $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$

Ansatz: 3,0 g (18,6 mMol) (IV)

2,14 g (18,6 mMol) Trimethylsilylazid

Durchführung: Die beiden Reaktionspartner werden unter Stickstoffatmosphäre ohne Lösungsmittel zusammengegeben und bei magnetischem Rühren langsam erwärmt. Bei 40°C beginnt die Stickstoffentwicklung, die bei 60°C heftig wird, so daß mit Wasser gekühlt werden muß. Das Reaktionsgemisch wird dann 1/2 Stunde auf 90°C gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr feststellbar ist.

Die anschließende fraktionierte Destillation im Vakuum liefert in guter Ausbeute eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2,9 g = 64 % d.Th.

Siedepunkt: 63-64°C/0,1 mm

Analysen:

$C_9H_{25}N_4PSi$ (248,08)

	% C	% H	% N
ber.:	43,53	10,08	22,57
gef.:	43,3	10,5	22,1

Molekulargewicht: 232

c) N,N'-Bis-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholano)-
N,N'-dimethyläthylendiamin (III) + $(CH_3)_3SiN_3$

Ansatz: 3,0 g (9,6 mMol) (III)

2,21 g (19,2 mMol) Trimethylsilylazid

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren werden die Reaktionspartner in 10 ml Benzol erwärmt. Bei 60°C beginnt die Stickstoffentwicklung. Das Gemisch wird über Nacht bei 80°C unter leichtem Rückfluß gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben farblose Kristalle, die nach Umkristallisation aus Äther feine Nadelchen bilden.

Ausbeute: 3,2 g = 70 % d.Th.

Schmelzpunkt: 76-78°C

Analysen:

$C_{18}H_{48}N_8P_2Si_2$ (494,17)

	% C	% H	% N
ber.:	43,70	9,72	22,67
gef.:	42,9	9,9	22,2

Molekulargewicht: 485

d) 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (VI)
+ $(CH_3)_3SiN_3$

Ansatz: 2,0 g (13,6 mMol) (VI)

1,565 g (13,6 mMol) Trimethylsilylazid

Durchführung: Die Lösung beider Reaktionspartner in 6 ml Benzol wird unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren erwärmt, wobei bei 50°C der Beginn einer Gasentwicklung festzustellen ist (Methylamin!). Nach Ende der Gasentwicklung wird das Gemisch auf 80°C erwärmt, wobei erneut Gasentwicklung eintritt. Das Gemisch nimmt dabei eine leicht milchige Trübung an. Nach 1-stündigem Erwärmen unter Rückfluß ist keine Reaktion mehr festzustellen. Die anschließende fraktionierte Destillation im Vakuum liefert eine farblose, bewegliche Flüssigkeit. Als Destillationsrückstand (¹H-NMR-Spektrum davon läßt keine sinnvolle Charakterisierung zu) verbleiben ca. 1 g eines nicht destillierbaren, harzartigen Produktes.

Ausbeute: 1,8 g = 43 % bez. auf (VI)

Siedepunkt: 72°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: 10-12°C

Analysen:

C₁₁H₃₁N₄PSi₂ (306,17)

	% C	% H	% N
ber.:	43,12	10,12	18,30
gef.:	43,7	10,6	18,8

Molekulargewicht: 287

e) Bis-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholano)-methylamin (VII)
+ (CH₃)₃SiN₃

Ansatz: 2,5 g (9,5 mMol) (VII)

2,18 g (19 mMol) Trimethylsilylazid

Durchführung: Beide Reaktionspartner werden in 10 ml Benzol unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren auf 80°C erwärmt, wobei langsame N₂-Entwicklung beginnt. Nach 6-stündigem Erwärmen unter Rückfluß ist die Reaktion beendet, wobei die Mischung eine leicht milchige Trübung angenommen hat. Nach Filtration wird im Vakuum fraktionierte destilliert. Neben 2 g eines Destillationsrückstandes (Eigenschaften siehe Versuch 9d, S. 87) erhält man eine bewegliche farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,2 g = 41,5 % bez. auf (VII)

Siedepunkt: 67°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: 12-13°C

Analysen:



	% C	% H	% N
ber.:	43, 12	10, 12	18, 30
gef.:	43, 6	10, 5	18, 7

Molekulargewicht: 299

Versuch 10

Reaktionen von Amino-Derivaten des 2-Chlor-1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholans mit Methyljodid

a) 2-Dimethylamino-1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholan (IV) + CH_3J

Ansatz: 1, 0 g (6, 2 mMol) (IV)

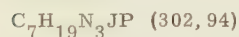
0, 9 g (6, 35 mMol) Methyljodid

Durchführung: Zu einer Lösung von (IV) in 40 ml Äther wird unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren die Lösung von Methyljodid in 10 ml Äther innerhalb 15 Minuten getropft. Es scheidet sich langsam ein farbloser Niederschlag ab. Nach Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur wird der Niederschlag auf einer Fritte gesammelt, dreimal mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1, 6 g = 85 % d.Th.

Schmelzpunkt: 193°C

Analysen:



	% C	% H	% N	% P	% J
ber.:	27, 72	6, 28	13, 87	10, 23	41, 90
gef.:	27, 6	6, 4	13, 2	9, 7	42, 1

b) 2-Methylamino-1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholan (VI) + CH_3J

Ansatz: 1, 1 g (7, 5 mMol) (VI)

1, 1 g (7, 7 mMol) Methyljodid

Durchführung: wie in Versuch 10a

Ausbeute: 2, 0 g = 92 % d.Th.

Schmelzpunkt: 178-180°C

Analysen:

$C_6H_{17}JN_3P$ (288, 94)

	% C	% H	% N	% P	% J
ber.:	24, 91	5, 88	14, 54	10, 74	43, 93
gef.:	25, 2	6, 2	14, 5	11, 2	43, 6

c) Bis-(1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholano-)methylamin (VII) + CH_3J

Ansatz: 1, 8 g (6, 85 mMol) (VII)

1, 95 g (13, 7 mMol) Methyljodid

Durchführung: wie in Versuch 10a

Ausbeute: 2, 7 g = 97 % d. Th.

Schmelzpunkt: 116-119°C

Analysen:

$C_{10}H_{26}JN_5P_2$ (404, 93)

	% C	% H	% N	% P	% J
ber.:	29, 63	6, 42	17, 29	15, 30	31, 35
gef.:	29, 0	6, 6	16, 4	14, 8	31, 7

Versuch 11

Metallierung von 2-Methylamino-1, 3-dimethyl-1, 3, 2-diazaphospholan (VI) und Umsetzung des Salzes mit Organoelement-Halogeniden von Elementen der V. Hauptgruppe

a) Darstellung von $R \geq P-N(CH_3)_2-P(CH_3)_2$

Ansatz: 3, 2 g (21, 8 mMol) (VI)

1, 39 g (21, 8 mMol) n-Butyllithium

2, 1 g (21, 8 mMol) Dimethylchlorphosphin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu der auf -70°C gekühlten Lösung von (VI) in 70 ml Äther innerhalb 1/2 Stunde die Lösung von n-Butyllithium in 9, 52 ml Hexan gegeben. Es fällt sofort ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe des Metallierungsmittels wird zur Vervollständigung der Reaktion weitere 30 Minuten bei -70°C gerührt. Innerhalb von 15 Minuten gibt man dann die Lösung von Dimethylchlorphosphin in 10 ml Äther zu der Reaktionsmischung. Man läßt diese innerhalb

1 Stunde auf Zimmertemperatur erwärmen. Dabei beobachtet man, daß sich der Niederschlag bei -40°C vollständig löst und bei 0°C erneute Fällung einer farblosen, kristallinen Substanz eintritt. Nach 1-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird durch eine G3-Umkehrfritte von Ungelöstem abfiltriert, mit 30 ml Äther gewaschen und das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert. In guter Ausbeute kann eine farblose, bewegliche Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 3,9 g = 87 % d.Th.

Siedepunkt: $51-52^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $(-17) - (-18)^{\circ}\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_3\text{P}_2$ (206,96)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	40,58	9,18	20,29	29,95
gef.:	40,2	8,9	20,1	31,2

Molekulargewicht: 196

b) Darstellung von $\text{R}_2\text{P-N}(\text{CH}_3)\text{-As}(\text{CH}_3)_2$

Ansatz: 3,5 g (23,8 mMol) (VI)

1,52 g (23,8 mMol) n-Butyllithium

3,35 g (23,8 mMol) Dimethylchlorarsin

Durchführung: wie in Versuch 11a

Durch fraktionierte Destillation im Vakuum kann die farblose, bewegliche Flüssigkeit in guter Ausbeute erhalten werden.

Ausbeute: 4,8 g = 80,4 % d.Th.

Siedepunkt: $76-78^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $(-38) - (-37)^{\circ}\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{AsN}_3\text{P}$ (250,90)

	% C	% H	% N
ber.:	33,47	7,58	16,74
gef.:	33,6	7,7	16,2

Molekulargewicht: 233

c) Darstellung von $R\text{-P-N(CH}_3\text{)-Sb(CH}_3\text{)}_2$

Ansatz: 3,3 g (22,4 mMol) (VI)

0,492 g (22,4 mMol) Methyllithium

4,2 g (22,4 mMol) Dimethylchlorstibin

Durchführung: wie in Versuch 11a

Durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum (Quecksilberdiffusionspumpe) kann die leicht gelbgefärbte Flüssigkeit in befriedigender Ausbeute erhalten werden.

Ausbeute: 4,0 g = 60 % d.Th.

Siedepunkt: $88-90^\circ\text{C}/0,01\text{ mm}$

Schmelzpunkt: erstarrt gläsern

Analysen:

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_3\text{PSb}$ (297,75)

	% C	% H	% N
ber.:	28,40	6,38	14,10
gef.:	28,1	6,8	14,5

Molekulargewicht: 273

d) Darstellung von $R\text{-P-N(CH}_3\text{)-As<R}$

Ansatz: 2,3 g (15,6 mMol) (VI)

0,343 g (15,6 mMol) Methyllithium in 6,55 ml Äther

3,07 g (15,6 mMol) 2-Chlor-1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaarsenolan

Durchführung: wie in Versuch 11a

Durch fraktionierte Destillation an der Quecksilberdiffusionspumpe kann die Verbindung als farbloses dickes Öl in guter Ausbeute isoliert werden. Drei Stunden nach der Destillation hatte sich die Substanz bereits leicht gelb gefärbt. Nach 5 Tagen war vollständige Zersetzung unter Schwarzfärbung eingetreten. Es empfiehlt sich, die Substanz gut verschlossen im Kühlschrank aufzubewahren.

Ausbeute: 4,0 g = 85,5 % d.Th.

Siedepunkt: $87^\circ\text{C}/0,01\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $9-10^\circ\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{AsN}_5\text{P}$ (306,90)

	% C	% H	% N
ber.:	35,20	7,50	22,80
gef.:	35,9	7,4	22,5

Molekulargewicht: 289

Versuch 12

Metallierung des 2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans (VI) und Umsetzung des Salzes mit Organoelement-Halogeniden von Elementen der IV. Hauptgruppe

a) Darstellung von $R\text{-P-N(CH}_3\text{)-Si(CH}_3\text{)}_3$

Ansatz: 4,0 g (27,2 mMol) (VI)

0,595 g (27,2 mMol) Methyllithium in 10,9 ml Äther

2,96 g (27,2 mMol) Trimethylchlorsilan

Durchführung: wie in Versuch 11a

Durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum kann die farblose, bewegliche Flüssigkeit in guter Ausbeute isoliert werden.

Ausbeute: 4,8 g = 81 % d.Th.

Siedepunkt: 53-54°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: (-15) - (-14)°C

Analysen:

$C_8H_{22}N_3PSi$ (219,08)

	% C	% H	% N
ber.:	43,83	10,04	19,18
gef.:	43,6	10,0	19,3

Molekulargewicht: 199

b) Darstellung von $R\text{-P-N(CH}_3\text{)-Ge(CH}_3\text{)}_3$

Ansatz: 3,4 g (23,1 mMol) (VI)

0,507 g (23,1 mMol) Methyllithium in 9,27 ml Äther

3,54 g (23,1 mMol) Trimethylgermaniumchlorid

Durchführung: wie in Versuch 11a

Die farblose, bewegliche Flüssigkeit kann durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert werden.

Ausbeute: 3,7 g = 61 % d.Th.

Siedepunkt: 68-70°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: (-19) - (-17)°C

Analysen:

$C_8H_{22}GeN_3P$ (263,59)

	% C	% H	% N
ber.:	36,43	8,35	15,94
gef.:	36,3	8,2	16,2

Molekulargewicht: 242

c) Darstellung von $R \geq P-N(CH_3)-Sn(CH_3)_3$

Ansatz: 2,0 g (13,6 mMol) (VI)

0,298 g (13,6 mMol) Methyllithium in 5,45 ml Äther

2,71 g (13,6 mMol) Trimethylzinnchlorid

Durchführung: wie in Versuch 11a

Die farblose, bewegliche Flüssigkeit kann durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert werden.

Ausbeute: 2,9 g = 69 % d.Th.

Siedepunkt: $96-97^\circ C/0,1 \text{ mm}$

Schmelzpunkt: $2-3^\circ C$

Analysen:

$C_8H_{22}N_3PSn$ (309,69)

	% C	% H	% N
ber.:	31,00	7,13	13,56
gef.:	30,7	7,1	14,1

Molekulargewicht: 284

Versuch 13

Darstellung von Schwefelderivaten einiger Verbindungen des Typs $R \geq P-N(CH_3)-M(CH_3)_n$ [$M=P$ (XX); $M=As$ (XXI); $M=Si$ (XXIV)]

a) $R \geq P(S)-N(CH_3)-P(S)(CH_3)_2$

Ansatz: 1,4 g (6,75 mMol) (XX)

0,43 g (13,4 mMol) Schwefel

Durchführung: Zu einer Lösung von (XX) in 10 ml Benzol unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird langsam Schwefel gegeben, wobei starke Erwärmung der Mischung eintritt. Die klare Lösung wird 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt eine farblose Festsubstanz, die zweimal mit Petroläther gewaschen und dann aus Äther umkristallisiert wird.

Ausbeute: 1,5 g = 82 % d.Th.

Schmelzpunkt: 129-132°C

Analysen:

$C_7H_{19}N_3P_2S_2$ (271,08)

	% C	% H	% N	% S
ber.:	31,00	7,05	15,50	23,65
gef.:	29,7	6,9	15,0	22,7

Molekulargewicht: 263

b) $R \text{--} P(S)\text{--}N(CH_3)\text{--}As(CH_3)_2$

Ansatz: 1,0 g (4,0 mMol) (XXI)

0,128 g (4,0 mMol) Schwefel

Durchführung: wie in Versuch 13a

Durch fraktionierte Destillation der Reaktionsmischung an der Quecksilberdiffusionspumpe kann die farblose ölige Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 0,75 g = 66,5 % d.Th.

Siedepunkt: 139°C/0,01 mm

Schmelzpunkt: 18-20°C

Analysen:

$C_7H_{19}AsN_3PS$ (282,96)

	% C	% H	% N	% S
ber.:	29,68	6,72	14,84	11,33
gef.:	29,9	7,1	15,3	10,8

Molekulargewicht: 256

c) $R\text{>P(S)-N(CH}_3\text{)-Si(CH}_3\text{)}_3$

Ansatz: 2,0 g (9,15 mMol) (XXIV)

0,29 g (9,1 mMol) Schwefel

Durchführung: wie in Versuch 13a

Durch fraktionierte Destillation an der Ölpumpe kann die farblose Substanz isoliert werden.

Ausbeute: 2,1 g = 92 % d.Th.

Siedepunkt: $98^\circ\text{C}/0,1\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $37\text{--}38^\circ\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_3\text{PSSi}$ (251,14)

	% C	% H	% N
ber.:	38,23	8,76	16,72
gef.:	38,6	8,5	16,3

Molekulargewicht: 238

d) $R\text{>P-N(CH}_3\text{)-P(S)(CH}_3\text{)}_2$

Ansatz: 3,5 g (23,8 mMol) $R\text{>P-NH(CH}_3\text{)}$ (VI)

0,522 g (23,8 mMol) Methyllithium in 9,45 ml Äther

3,06 g (23,8 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)Cl}$

Durchführung: wie in Versuch 11a

Durch fraktionierte Destillation an der Quecksilberdiffusionspumpe kann die farblose, ölige Substanz isoliert werden.

Ausbeute: 2,5 g = 44 % d.Th.

Siedepunkt: $145^\circ\text{C}/0,01\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $29\text{--}31^\circ\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_3\text{P}_2\text{S}$ (239,02)

	% C	% H	% N	% S
ber.:	35,15	7,95	17,57	13,41
gef.:	34,9	7,9	16,7	12,8

Molekulargewicht: 230

e) $R > P-N(CH_3)-P(S)(CH_3)_2$ (XXX) + Schwefel

Ansatz: 1,5 g (6,3 mMol) (XXX)

0,21 g (6,3 mMol) Schwefel

Durchführung: wie in Versuch 13a

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt eine farblose Festsubstanz, die aus Äther neu gefällt wird.

Ausbeute: 1,5 g = 88 % d.Th.

Schmelzpunkt: 130°C

Analysen:

$C_7H_{19}N_3P_2S_2$ (271,08)

	% C	% H	% N	% S
ber.:	31,00	7,05	15,50	23,65
gef.:	29,7	6,8	14,9	23,1

Molekulargewicht: 260

Versuch 14

Umsetzungen einiger Verbindungen des Typs $R > P-N(CH_3)-M(CH_3)_n$
[M=Si (XXIV); M=P (XX); M=As (XXI)] mit Trimethylsilylazid

a) $R > P-N(CH_3)-Si(CH_3)_3$ (XXIV) + $(CH_3)_3SiN_3$

Ansatz: 1,9 g (8,7 mMol) (XXIV)

1,0 g (8,7 mMol) Trimethylsilylazid

Durchführung: Das Gemisch von (XXIV) und Trimethylsilylazid wird unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren erwärmt, wobei bei 80°C Stickstoffentwicklung einsetzt. Die Reaktion ist nach 1/2 Stunde beendet. Durch anschließende fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches kann eine farblose, bewegliche Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 2,0 g = 79 % d.Th.

Siedepunkt: 65-67°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: 12-13°C

Analysen:

$C_{11}H_{31}N_4PSi_2$ (306, 17)

	% C	% H	% N
ber.:	43, 12	10, 12	18, 30
gef.:	42, 8	10, 2	18, 7

Molekulargewicht: 290

b) $R \geq P-N(CH_3)-P(CH_3)_2$ (XX) + $(CH_3)_3SiN_3$

Ansatz: 1, 2 g (5, 8 mMol) (XX)

1, 33 g (11, 6 mMol) Trimethylsilylazid

Durchführung: Die Mischung von (XX) und Trimethylsilylazid wird unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren erwärmt, wobei bei $50^\circ C$ Stickstoffentwicklung beginnt. Nach 2-stündigem Rühren bei $80^\circ C$ ist die Reaktion beendet, die Mischung hat eine leicht milchige Trübung angenommen. Bei der fraktionierten Destillation im Ölpumpenvakuum erhält man beim Siedeintervall von $70-76^\circ C$ ein farbloses Flüssigkeitsgemisch in einer Ausbeute von 0, 8 g (das 1H -NMR-Spektrum gibt Hinweise auf das Vorliegen eines Gemisches von Verbindungen, das durch Spaltung beider P-N-Bindungen gebildet wird). Im Destillationskolben verbleibt ca. 1, 5 g einer nicht destillierbaren, harzartigen Substanz (ihr Protonenresonanzspektrum läßt keine sinnvolle Zuordnung treffen), die sich bei $140^\circ C$ gelb färbt.

c) $R \geq P-N(CH_3)-As(CH_3)_2$ (XXI) + $(CH_3)_3SiN_3$

Ansatz: 1, 7 g (6, 8 mMol) (XXI)

0, 78 g (6, 8 mMol) Trimethylsilylazid

Durchführung: Die Mischung von (XXI) und Trimethylsilylazid wird unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren erwärmt, wobei bei $90^\circ C$ heftige Stickstoffentwicklung eintritt. Nach 2-stündigem Rühren bei $115^\circ C$ ist keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Die Reaktionsmischung nimmt dabei eine milchige Trübung an. Die Destillation im Ölpumpenvakuum liefert im Siedeintervall $78-86^\circ C$ 1, 2 g einer trüben, leicht gelbgefärbten Flüssigkeit, die an der Luft raucht (das 1H -NMR-Spektrum gibt Hinweise auf das Vorliegen eines Gemisches von Verbindungen, das durch Spaltung der P-N- und As-N-Bindung gebildet wird). Als Destillationsrückstand verbleiben ca. 1, 0 g einer nicht destillierbaren, harzartigen Substanz (ihr Protonenresonanzspektrum läßt keine sinnvolle Zuordnung treffen).

Versuch 15

Umsetzung von $R\text{>P-N(CH}_3\text{)-Si(CH}_3\text{)}_3$ (XXIV) mit Methyljodid

Ansatz: 1,5 g (6,85 mMol) (XXIV)

0,973 g (6,85 mMol) Methyljodid

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu der Lösung von (XXIV) in 50 ml Äther innerhalb 15 Minuten die Lösung von Methyljodid in 20 ml Äther gegeben. Nach 2-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird filtriert, die farblose Festsubstanz dreimal mit 10 ml Äther gewaschen und diese dann im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,2 g = 89 % d.Th.

Schmelzpunkt: 240-242°C (Zersetzung)

Analysen:

$C_9H_{25}N_3JPSi$ (361,03)

	% C	% H	% N	% J
ber.:	29,91	6,93	11,63	35,15
gef.:	29,5	6,5	11,1	34,8

Versuch 16

Darstellung von Dimethylphosphino-methylamin

Ansatz: 11,7 g (121 mMol) Dimethylchlorphosphin

14,0 g (452 mMol) Methylamin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von Methylamin in 120 ml Petroläther innerhalb 1 Stunde die Lösung von Dimethylchlorphosphin in 10 ml Petroläther gegeben. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag von Aminhydrochlorid. Die Reaktionsmischung wird innerhalb 1 Stunde auf Zimmertemperatur erwärmt, der Niederschlag durch eine G3-Umkehrfritte abfiltriert und mit 20 ml Petroläther gewaschen. Durch fraktionierte Destillation im Wasserstrahlpumpenvakuum kann die gewünschte Verbindung als farblose, bewegliche Flüssigkeit isoliert werden, die an der Luft selbstentzündlich ist.

Ausbeute: 4,7 g = 42,5 % d.Th.

Siedepunkt: 50-52°C/165 mm

Schmelzpunkt: -78°C

Analysen:

$C_3H_{10}NP$ (90, 97)

	% C	% H	% P
ber.:	39,57	10,99	34,05
gef.:	40,7	11,2	33,3

Molekulargewicht: 88

Neben dem Dimethylphosphino-methylamin kann bei der fraktionierten Destillation auch das höher siedende Bis-(dimethylphosphino)-methylamin als farblose, bewegliche Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 1,0 g = 10,9 % d.Th.

Siedepunkt: $114-116^{\circ}C/165$ mm

Schmelzpunkt: $(-11) - (-10)^{\circ}C$

Analysen:

$C_5H_{15}NP_2$ (150, 98)

	% C	% H	% N	% P
ber.:	39,75	9,94	9,28	41,03
gef.:	40,0	10,3	9,0	40,2

Molekulargewicht: 150

Versuch 17

Darstellung von Bis-(dimethylphosphino)-methylamin

Ansatz: 10,2 g (105,8 mMol) Dimethylchlorphosphin

4,92 g (158,7 mMol) Methylamin

Durchführung: wie in Versuch 16

Durch fraktionierte Destillation bei Normaldruck kann die gewünschte, farblose Flüssigkeit neben geringen Mengen eines Destillationsrückstandes isoliert werden.

Ausbeute: 4,4 g = 55 % d.Th.

Siedepunkt: $165-167^{\circ}C/760$ mm

Schmelzpunkt: $(-11) - (-10)^{\circ}C$

Analysen:

wie in Versuch 16

Versuch 18

Darstellung von (Dimethylphosphino)-(dimethylarsino)-methylamin

Ansatz: 1,0 g (11 mMol) Dimethylphosphino-methylamin (XXXII)

0,242 g (11 mMol) Methyllithium in 6,45 ml Äther

1,55 g (11 mMol) Dimethylchlorarsin

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von (XXXII) in 40 ml Äther innerhalb 1/2 Stunde die Lösung von Methyllithium gegeben. Die Reaktionslösung bleibt dabei klar, es wird nur eine starke Methanentwicklung beobachtet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 15 Minuten bei Kühlung gerührt. Darauf gibt man innerhalb 15 Minuten die Lösung von Dimethylchlorarsin in 10 ml Äther zu der Reaktionslösung, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das Gemisch wird innerhalb 1 Stunde auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei bei -40°C vollständige Lösung des Niederschlages eintritt, der sich bei Zimmertemperatur in gut kristalliner Form wieder abscheidet. Nach Filtration durch eine G3-Umkehrfritte und Waschen des Ungelösten mit 20 ml Äther wird vom Filtrat bei einem Druck von 160 Torr das Lösungsmittel abgezogen. Die anschließende fraktionierte Destillation ergibt neben geringen Mengen eines Destillationsrückstandes eine farblose, bewegliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,35 g = 63 % d.Th.

Siedepunkt: $63-65^{\circ}\text{C}/12\text{ mm}$

Schmelzpunkt: $(-31) - (-30)^{\circ}\text{C}$

Analysen:

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{AsNP}$ (194, 88)

	% C	% H	% N
ber.:	30,78	7,70	7,18
gef.:	31,1	8,1	6,7

Molekulargewicht: 176

Versuch 19

Umsetzung von Bis-(dimethylphosphino)-methylamin (XXXIII)
mit Schwefel

Ansatz: 1,35 g (8,95 mMol) (XXXIII)
0,573 g (17,9 mMol) Schwefel

Durchführung: Unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren wird zu der Lösung von (XXXIII) in 10 ml Benzol bei Eiskühlung langsam Schwefel gegeben, wobei starke Erwärmung der Lösung eintritt und der Schwefel rasch verbraucht wird. Die Lösung wird eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die verbliebene farblose feste Substanz einmal mit Petroläther gewaschen und aus Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 1,7 g = 88,5 % d.Th.

Schmelzpunkt: 87-89°C

Analysen:

$C_5H_{15}NP_2S_2$ (215,10)

	% C	% H	% N	% S
ber.:	27,90	6,98	6,51	29,81
gef.:	27,6	7,2	6,5	28,5

Molekulargewicht: 214

Versuch 20

Umsetzung von Bis-(dimethylphosphino)-methylamin (XXXIII)
mit Trimethylsilylazid

Ansatz: 1,15 g (7,6 mMol) (XXXIII)
1,75 g (15,2 mMol) Trimethylsilylazid

Durchführung: Das Gemisch beider Reaktionskomponenten wird unter Stickstoffatmosphäre gerührt und langsam erwärmt, wobei bei 50°C Badtemperatur der Beginn einer Gasentwicklung zu beobachten ist, die bei 70°C stürmisch abläuft. Nach dem Erwärmen auf 110°C nimmt die Mischung eine leichte Trübung unter gleichzeitiger Beendigung der Gasentwicklung an. Die anschließende fraktionierte Destillation im Vakuum liefert neben einem Destillationsrückstand (zähe Masse, die im 1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl nicht zuzuordnender Signale aufweist), der bei 130°C eine gelbbraune Färbung annimmt, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 0,5 g = 26,2 % d.Th.

Siedepunkt: 49°C/0,1 mm

Schmelzpunkt: (-23) - (-22)°C

Analysen:

$C_9H_{27}N_2PSi_2$ (250, 15)

	% C	% H	% N
ber.:	43,15	10,79	11,19
gef.:	42,9	10,9	11,7

Molekulargewicht: 250

Versuch 21

Umsetzung von Bis-(dimethylphosphino)-methylamin (XXXIII)
mit Methyljodid

Ansatz: 1,0 g (6,63 mMol) (XXXIII)

1,88 g (13,26 mMol) Methyljodid

Durchführung: Zu einer Lösung von (XXXIII) in 80 ml Äther gibt man unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren innerhalb 15 Minuten die Lösung von Methyljodid in 10 ml Äther. Dabei scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab. Man rührt über Nacht bei Zimmertemperatur weiter, um die Fällung zu vervollständigen. Der Niederschlag wird auf einer G3-Fritte isoliert, dreimal mit Äther gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Er ist extrem hydrolyseempfindlich.

Ausbeute: 1,3 g = 67 % d.Th.

Schmelzpunkt: 114°C

Analysen:

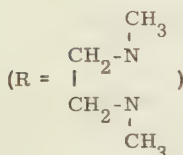
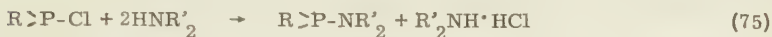
$C_6H_{18}JNP_2$ (292, 93)

	% C	% H	% N	% P	% J
ber.:	24,59	6,15	4,78	21,16	43,32
gef.:	24,2	6,3	4,8	20,4	43,6

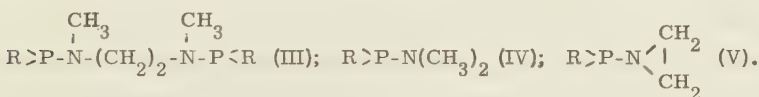
4. Zusammenfassung

Das Chloratom des 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholans (I) läßt sich meist glatt durch die verschiedensten Amino-Gruppen substituieren.

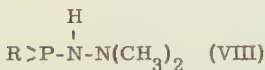
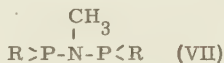
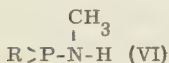
Dabei erhält man nach folgender allgemeinen Gleichung



2-Amino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan-Derivate:

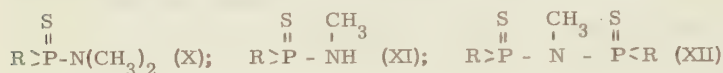


Methylamin bzw. N,N-Dimethylhydrazin können mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (I) derart umgesetzt werden, daß sowohl Mono- als auch Di-Substitutionsprodukte entstehen.

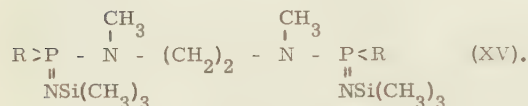
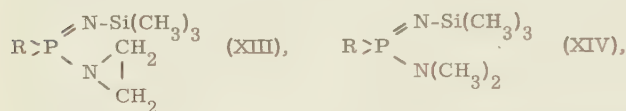


Der Versuch, aus 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (I) mittels Natrium ein Diphosphin-Derivat, $R \underset{\text{I}}{>P-P < R}$, darzustellen, führt ebenso wie die Umsetzung mit NH_3 oder $LiNH_2$ nur zum Bis-(diazaphospholano)-Derivat des N,N'-Dimethyläthylendiamins (III).

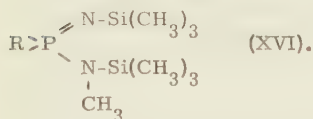
Die Diazaphospholan-Derivate IV, VI und VII lassen sich durch Schwefel glatt zu folgenden Verbindungen oxidieren:



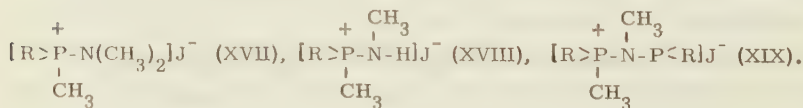
Mit Trimethylsilylazid ergeben die Aminodiazaphospholane III, IV und V die gewünschten Silylphosphinimine XIII-XV



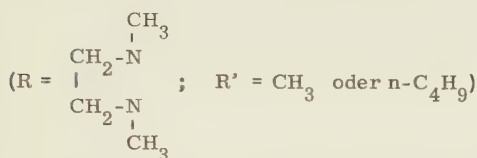
2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (VI) (es kondensiert zuerst zu VII) dagegen ergibt ebenso wie das Biphosphino-Derivat VII folgendes Silylphosphinimin unter gleichzeitiger Spaltung einer P-N-Bindung:



Die Quartärsalzbildung mit Methyljodid erfolgt bei den Aminodiazaphospholanen IV, VI und VII immer am Phosphoratom; das Bis-(diazaphospholano)-methylamin-Derivat VII läßt sich nur an einem Phosphoratom quarternieren.



2-Methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan (VI) kann mit Lithiumorganylen bei tiefen Temperaturen metalliert werden.



Die Umsetzung des Lithiumsalzes mit Organoelement-Halogeniden der V- und IVb-Elemente führt zu einer Reihe neuartiger Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit verschiedenen Heteroatomen.



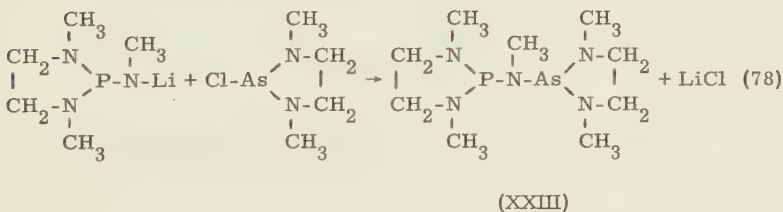
$n = 1$

$\text{M} = \text{P} \text{ (XX)}; \text{As} \text{ (XXI)}; \text{Sb} \text{ (XXII)}$

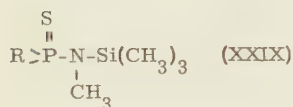
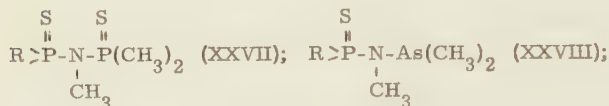
$n = 0$

$\text{M} = \text{Si} \text{ (XXIV)}; \text{Ge} \text{ (XXV)}; \text{Sn} \text{ (XXVI)}$

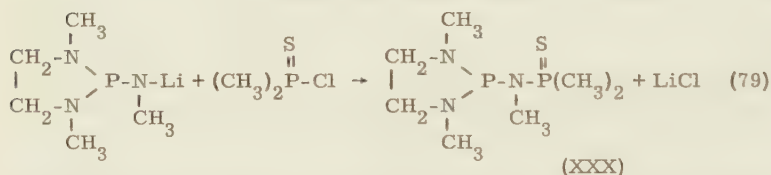
Bringt man das Lithiumsalz mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaarsenolan zur Reaktion, so erhält man folgende interessante Element-Stickstoff-Verbindung:



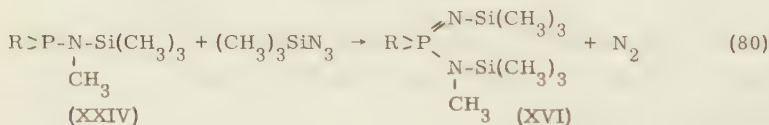
Diese neuartigen Hetero-phosphino-amine lassen sich ihrerseits mit Schwefel quantitativ (am P-Atom) oxidieren:



Die Synthese eines gemischten ($P^{III}-N-P^V$) Phosphinoamins gelingt nach folgendem Reaktionsprinzip:

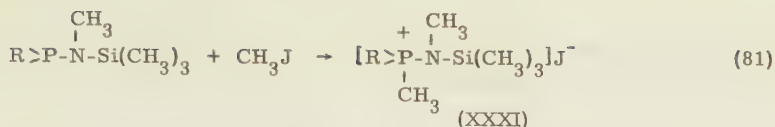


Die Umsetzung der Hetero-phosphino-amine mit Trimethylsilylazid

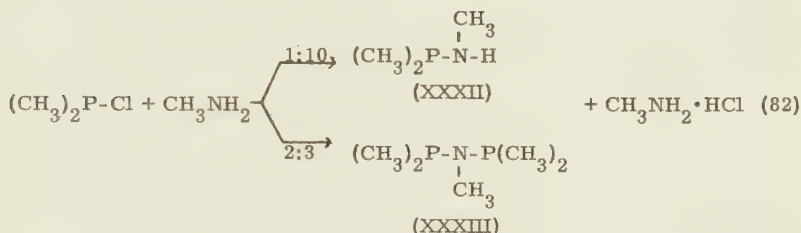


ergibt nur in einem Falle, nämlich bei der Silizium-Verbindung XXIV, die gewünschte Silylphosphinimin-Bildung.

Methyljodid addiert sich an die Silizium-Verbindung XXIV glatt unter Quartärsalzbildung.



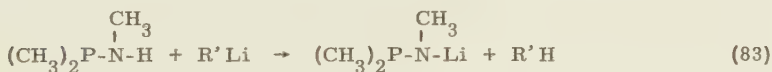
Dimethylphosphino-methylamin XXXII und Bis-(dimethylphosphino)-methylamin XXXIII, die beiden einfachsten Vertreter der Alkylphosphino-alkylamine, können durch Umsetzung von Dimethylchlorphosphin und Methylamin nach



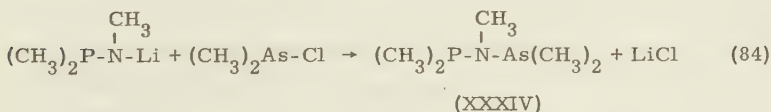
dargestellt werden.

Sie lassen sich zu ähnlich vielseitigen Reaktionen wie die entsprechenden heterocyclischen Verbindungen VI und VII heranziehen.

So erhält man nach

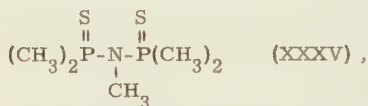


(R' = CH₃ oder n-C₄H₉)

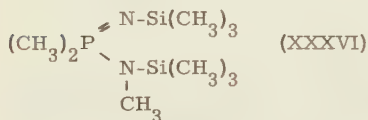


(Dimethylphosphino)-(dimethylarsino)-methylamin XXXIV als erste Phosphor-Arsen-Stickstoff-Verbindung mit Alkylgruppen am P- und As-Atom.

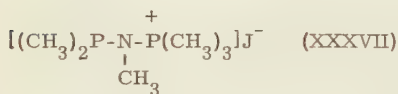
Bis-(dimethylphosphino)-methylamin XXXIII wird von Schwefel an beiden Phosphor-Atomen oxidiert,



erleidet mit Trimethylsilylazid Spaltung an einer P-N-Bindung



und kann mit Methyljodid wiederum nur einseitig quarterniert werden.



Von sämtlichen Verbindungen wurden die Protonenresonanzspektren aufgenommen und diskutiert.

5. Literaturverzeichnis

- 1) A. Michaelis
Ann. 326, 129 (1903)
- 2) R.J. Wagner und A.B. Burg
J.Am.Chem.Soc. 75, 3871 (1953)
- 3) G.S. Harris
Proc.Chem.Soc. 118 (1957)
- 4) G.S. Harris
J.Chem.Soc. 512 (1958)
- 5) A.B. Burg und P.J. Slota
J.Am.Chem.Soc. 80, 1107 (1958)
- 6) K. Issleib und W. Seidel
Chem.Ber. 92, 2681 (1959)
- 7) H.H. Sisler und N.L. Smith
J.Org.Chem. 26, 611 (1961)
- 8) N.L. Smith und H.H. Sisler
J.Org.Chem. 26, 5145 (1961)
- 9) G. Ewart, A.P. Lane, J. McKechnie, und D.S. Payne
J.Chem.Soc. 1543 (1964)
- 10) G. Ewart, D.S. Payne, A.L. Porte und A.P. Lane
J.Chem.Soc. 3984 (1962)
- 11) L. Maier
Helv.Chim.Acta 47, 2129 (1964)
- 12) H. Nöth und H.J. Vetter
Chem.Ber. 96, 1109 (1963)
- 13) A.B. Burg und J. Heners
J.Am.Chem.Soc. 87, 3092 (1965)
- 14) J. Singh und A.B. Burg
J.Am.Chem.Soc. 88, 718 (1966)
- 15) R.P. Nielsen und H.H. Sisler
Inorg.Chem. 2, 753 (1963)

- 16) R.P. Nielsen, H.H. Sisler und J.F. Vincent
Inorg.Chem. 2, 760 (1963)
- 17) O.J. Scherer und M. Schmidt
Angew.Chem. 76, 787 (1964)
- 18) K. Utvary, V. Gutmann und Ch. Kemenater
Inorg.Nucl.Chem.Letters 1, 75 (1965)
- 19) E.W. Abel und R.P. Bush
J.Organometal.Chem. 3, 245 (1965)
- 20) W.A. Hart und H.H. Sisler
Inorg.Chem. 3, 617 (1964)
- 21) D.F. Clemens und H.H. Sisler
Inorg.Chem. 4, 1222 (1965)
- 22) R.R. Holmes und R.P. Carter
Inorg.Chem. 2, 1146 (1963)
- 23) R.R. Holmes und R.P. Wagner
J.Am.Chem.Soc. 84, 357 (1962)
- 24) H. Nöth und H.J. Vetter
Chem.Ber. 96, 1298 (1963)
- 25) J. Lorberth
noch unveröffentlicht (vorgetragen Chem.Doz.-Tagung
Saarbrücken 1967)
- 26) R.M. Washburn und R.A. Baldwin
U.S. Pat. 3, 112, 331; Chem.Abstr. 60, 5554 h (1964)
- 27) H.J. Vetter und H. Nöth
Chem.Ber. 96, 1308 (1963)
- 28) E.M. Evleth, LeVern D. Freeman und R.J. Wagner
J.Org.Chem. 27, 2192 (1962)
- 29) W. Kuchen und H. Buchwald
Chem.Ber. 91, 2871 (1958)
- 30) H. Nöth und H.J. Vetter
Chem.Ber. 94, 1505 (1961)

- 31) E.J. Borros, K.J. Coskran, R.W. King und J.G. Verkade
J.Am.Chem.Soc. 88, 1140 (1966)
- 32) F. Kaplan, G. Singh und H. Zimmer
J.Phys.Chem. 67, 2509 (1963)
- 33) C. Stuebe und H.P. Lankelma
J.Am.Chem.Soc. 78, 976 (1956)
- 34) L. Birkofer und S.M. Kim
Chem.Ber. 97, 2100 (1964)
- 35) N. Wiberg, F. Raschig und R. Sustmann
Angew.Chem. 74, 388 (1962)
- 36) R. West und J.S. Thayer
Inorg.Chem. 3, 406 (1964)
- 37) K.L. Paciorek und H. Kratzer
J.Org.Chem. 31, 2426 (1966)
- 38) A.H. Cowley und R.P. Pinnell
J.Am.Chem.Soc. 87, 4454 (1965)
- 39) H. Goldwhite
Chem.Ind. (London) 494 (1964)
- 40) R. Foster und C.A. Fyfe
Spectrochim. Acta 21, 1785 (1965)
- 41) C.H. Yoder und J.J. Zuckerman
J.Am.Chem.Soc. 88, 2170 (1966)
- 42) D. Kummer und J.D. Baldeschwieler
J.Phys.Chem. 67, 98 (1963)
- 43) J.B. Hendrickson, M.L. Maddox, J.J. Sims und H.D. Kaesz
Tetrahedron 20, 449 (1964)
- 44) R.K. Harris und R.G. Hayter
Can.J.Chem. 42, 2282 (1964)
- 45) A.J. Carty und R.K. Harris
Chem.Comm. 234 (1967)
- 46) G. Brauer
Handbuch der Präp.anorg.Chem. I, Seite 477 (1960)

- 47) Houben-Weyl
Methoden der organischen Chemie Band XII/1, Sttg. 1963 S. 188
- 48) Houben-Weyl
Methoden der organischen Chemie Band XII/1, Sttg. 1963 S. 275
- 49) H.E. Ulmer, L.C.D. Groenweghe und L. Maier
J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 82 (1961)
- 50) E. Krause und A.V. Grosse
Die Chemie der metallorganischen Verbindungen
Verlag Gebr. Borntraeger Berlin 1937 S. 472
- 51) G. Wittig
Ann. 580, 7 (1953)
- 52) J.W. Connolly und G. Urry
Inorg.Chem. 1, 718 (1962)
- 53) O.J. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt
J.Organometal.Chem. 6, 259 (1966)
- 54) D. Gagnaire, J.B. Robert, J. Verrier und R. Wolf
Bull.Soc.Chim. 3719 (1966)
- 55) H. Nöth, L. Meinel und H. Madersteig
Angew.Chem. 77, 734 (1965)
- 56) G.M. Whitesides, J.L. Beauchamp und J.D. Roberts
J.Am.Chem.Soc. 85, 2666 (1963)

L e b e n s l a u f

Jürgen Wokulat

geboren am 23.1.1939 in Gerdauen/Ostpr.

Vater: Georg Wokulat

Mutter: Helene Wokulat, geb. Kelch

1946 - 1951 Grundschulbesuch in Hütten, Krs. Eckernförde

1951 - 1956 Besuch der Jungmann-Oberschule in Eckernförde

1956 - 1959 Besuch des Johanneums (Gymnasium) in Lübeck

1959 Reifeprüfung am Johanneum

1959 - 1960 Grundwehrdienst in der Bundeswehr

1960 - 1963 Chemiestudium an der Universität Marburg

1963 Diplom-Chemiker-Vorexamen

1963 - 1964 Chemiestudium an der Freien Universität Berlin

1964 - 1965 Fortsetzung des Chemiestudiums an der
Universität Marburg

1965 Diplom-Chemiker-Hauptexamen

1965 - 1966 Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn
Prof. Dr. Max Schmidt

1966 - 1967 Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn
Prof. Dr. Max Schmidt

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG - Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794